

## 19章 理論化学演習(1)

### 問題

#### ■ 演習

【1】

#### 解答

問1 A: 784 B: -1032

問2 ①  $\text{Na(固)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{気}) = \text{NaCl(固)} + 409\text{kJ}$   $Q_1$ : 生成熱

②  $\text{Na(固)} = \text{Na(気)} - 108\text{kJ}$   $Q_2$ : 昇華熱

③  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{気}) = \text{Cl(気)} - 121\text{kJ}$   $Q_3$ : Cl-Cl 結合の結合エネルギーの  $\frac{1}{2}$

④  $\text{Na(気)} = \text{Na}^+(\text{気}) + \text{e}^- - 497\text{kJ}$   $Q_4$ : イオン化エネルギー

⑤  $\text{Cl(気)} + \text{e}^- = \text{Cl}^-(\text{気}) + 351\text{kJ}$   $Q_5$ : 電子親和力

問3 (イ): (2) (ロ): (2)

問4 242kJ/mol

問5 C: -8.2 D:  $-4.9 \times 10^2$  E: -21 F:  $-6.4 \times 10^2$

問6 NaCl

根拠:  $r_{\text{Cl}^-} < r_{\text{Br}^-}$  より, イオン間距離  $r_{12}$  は NaCl の方が小さい。よって, 静電エネルギー  $V_{12}$  は NaCl の方が大きくなる。(49 字)

#### 解説

問1 A ヘスの法則が成り立つので

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6$$

$$\therefore Q_6 = 497 + 121 + 108 + 409 - 351 = 784 \text{ [kJ]} \quad (\text{発熱})$$

B 図1を参考にして考えればよい。すなわち, NaをNeとして,  $Q_1 = Q$ ,  $Q_2 = 0$  ( $\because$  Neは気体の状態が安定),  $Q_4 = 2081 \text{ [kJ]}$ ,  $Q_6 = 819 \text{ [kJ]}$  とおき, Aと同様に考えると

$$Q = 351 + 819 - (2081 + 121 + 0) \quad \therefore Q = -1032 \text{ [kJ]} \quad (\text{吸熱})$$

問3 問1のBより, この反応は吸熱反応なので, 生成物のもつエネルギーは反応物のもつエネルギーの和よりも大きい。エネルギーの大きい物質は, 不安定な状態といえる。

問4 問2の「解答」の③の式を2倍すると

$$\text{Cl}_2(\text{気}) = 2\text{Cl}(\text{気}) - 242\text{kJ}$$

つまり,  $\text{Cl}_2(\text{気})$ の結合エネルギー(= $\text{Cl}_2(\text{気})$ を $\text{Cl}(\text{気})$ に解離させるのに必要なエネルギー)は, 242kJ/molである。

問5 C 与えられた式に,  $Z_1 = 1$ ,  $Z_2 = -1$ ,  $r_{12} = 0.28 \text{ [nm]}$  を代入する。

$$V_{12} = 2.3 \times 10^{-22} \times \frac{1 \times (-1)}{0.28} = -8.21 \times 10^{-22} \text{ [kJ]}$$

D Cより

$$(-8.21 \times 10^{-22}) \times (6.0 \times 10^{23}) = -492.6 \text{ [kJ]}$$

E  $\text{Na}^+$  と  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Cl}^-$  の反発によるエネルギーは, 距離がいずれも  $0.28 \times \sqrt{2}$  [nm] なので

$$2.3 \times 10^{-22} \times \frac{1 \times 1}{0.28 \times \sqrt{2}} \times 2 = 1.16 \times 10^{-21} \text{ [kJ]}$$

$\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の結合は図3より4ヵ所あると考えられるので, エネルギーの総和は

$$1.16 \times 10^{-21} - 8.21 \times 10^{-22} \times 4 = -2.12 \times 10^{-21} \text{ [kJ]}$$

F Eの値はNaCl 2分子における静電エネルギーの値であるから, 1 mol分では

$$(-2.12 \times 10^{-21}) \times \frac{6.0 \times 10^{23}}{2} = -636 \text{ [kJ]}$$

問6 イオンの価数( $Z_1$ ,  $Z_2$ )が等しいので, ハロゲン化物イオン  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Br}^-$  では, イオン半径( $r$ )は  $\text{Cl}^-$  の方が小さい。よって, イオン間距離  $r_{12}$  は NaCl の方が小さくなる。

静電エネルギー  $V_{12}$  を求める式より,  $V_{12}$  は  $r_{12}$  に反比例するので,  $V_{\text{NaCl}} > V_{\text{NaBr}}$  になり, 格子エネルギー ( $V_0$ ) は, NaCl の方が大きく, NaBr の方が小さくなると考えられる。

**【2】**

**解答**



イ 分子量は  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126.0$  であり、シュウ酸は 2 価の酸であるから

$$\frac{3.15}{126.0} \times \frac{10.0}{1000} \times 2 = x \times \frac{11.1}{1000} \times 1$$

$$\therefore x = 4.50 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

(答)  $4.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

ウ 吸収された  $\text{NH}_3$  の物質量は、 $21.2 - 9.2 = 12.0$  [mL] の  $\text{NaOH}$  水溶液中に含まれる  $\text{NaOH}$  の物質量に等しいので

$$4.50 \times 10^{-2} \times \frac{12.0}{1000} = 5.40 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

(答)  $5.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$

エ  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  の加水分解, および加水分解定数  $K_h$  は



$$K_h = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで, 題意より, (1) 式の反応をする  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  はごくわずかであるから

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \doteq \frac{Y}{2} \text{ [mol/L]}$$

の近似が成立する。また, 水の電離を無視すると, (1) 式の係数より

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{OH}^-]$$

であるから, これらと (2) 式より

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_h \times Y}{2}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

一方,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  の電離 ( $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$ ) の電離定数  $K_2$  は, 次のように定義される。

$$K_2 = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \quad \dots\dots\dots(4)$$

(2) × (4) より,  $K_h K_2 = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$  であるから,  $K_h = \frac{K_w}{K_2}$  となり, (3) 式に代入して

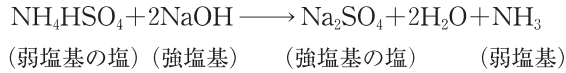
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \times Y}{2K_2}}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log \sqrt{\frac{2K_2 K_w}{Y}} = -\frac{1}{2} \log \frac{2K_2 K_w}{Y}$$

(答)  $\text{pH} = -\frac{1}{2} \log \frac{2K_2 K_w}{Y}$

**解説**

ア 弱塩基の遊離反応により， $\text{NH}_3$  が遊離する。



イ 分子量は， $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126.0$  より，シュウ酸水溶液の濃度は

$$\frac{3.15}{126.0} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

シュウ酸は 2 価の酸であるから，反応したシュウ酸と NaOH の物質量について次式が成り立つ。

$$2.50 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} \times 2 = x \times \frac{11.1}{1000} \times 1$$

$$\therefore x = 4.50 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

ウ  $\text{NH}_3$  を吸収させた場合には，中和の量的関係より

$$\begin{aligned} & \text{(希塩酸 10.0mL 中の HCl の物質量)} \\ & = \text{(吸収された NH}_3 \text{ の物質量)} + \text{(9.2mL 中の NaOH の物質量)} \end{aligned}$$

が成り立つ。一方， $\text{NH}_3$  を吸収させなければ

$$\text{(希塩酸 10.0mL 中の HCl の物質量)} = \text{(21.2mL 中の NaOH の物質量)}$$

であるから，結局，吸収された  $\text{NH}_3$  の物質量は，この NaOH 水溶液の滴定量の差

$$21.2 - 9.2 = 12.0 \text{ [mL]}$$

中に含まれる NaOH の物質量に等しい。よって

$$4.50 \times 10^{-2} \times \frac{12.0}{1000} = 5.40 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

【3】

解答

問1 ① 53 ② 5 ③ ハロゲン ④ 酸化 ⑤ 昇華

問2  $C_6H_8O_6 + I_2 \longrightarrow C_6H_6O_6 + 2HI$

問3  $Cl_2=Cl_2$     $Cl_2=CHI$     $\begin{array}{c} I \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H \end{array}$     $\begin{array}{c} I \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ I \end{array}$     $CH_2=Cl_2$     $CH_2=CHI$

問4 4種類

問5  $Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$

問6 還元型ビタミンCの酸化数 最大 +3 最小 -1

還元型ビタミンCの平均酸化数  $+ \frac{2}{3}$

酸化型ビタミンCの平均酸化数 +1

問7 褐色

問8 ヨウ素が還元型ビタミンCをすべて酸化すると、ヨウ素デンプン反応で青紫色を呈するため。

問9 コニカルビーカーに含まれる還元型ビタミンCの物質量は次のように求められる。

$$\frac{26.4 \times 10^{-3}}{176} \times \frac{20}{100} = 3.00 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

よって、ヨウ素溶液に含まれるヨウ素のモル濃度を  $x$  [mol/L] とすると、問2の反応式の係数より次の式が成り立つ。

$$x \times 16.2 \times 10^{-3} = 3.00 \times 10^{-5}$$

$$\therefore x = 1.851 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

(答)  $1.85 \times 10^{-3}$  mol/L

問10 未知試料中の還元型ビタミンCを  $y$  [mol/L] とおく。未知試料溶液 5mL を 100mL に希釈し、その内の 20mL を使用したので、含まれる還元型ビタミンCの物質量は次のようになる。

$$y \times \frac{5}{1000} \times \frac{1000}{100} \times \frac{20}{1000} = y \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

反応したヨウ素溶液は 21.8mL なので

$$y \times 10^{-3} = 1.851 \times 10^{-3} \times \frac{21.8}{1000}$$

$$\therefore y = 4.035 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

試料溶液 1L に対して密度の値を用いて、質量パーセント濃度を求める。

$$\frac{4.035 \times 10^{-2} \times 176}{1.06 \times 1000} \times 100 = 0.6699 \text{ [%]}$$

(答) 0.670%

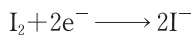
**解説**

問1 ヨウ素は多く  $I^-$  で存在し、これを酸化することで  $I_2$  とし、昇華法などで精製して製品化している。

問2 還元型から酸化型に変化する際、Hが2つ減少している。こうした有機物の酸化還元反応は構造式で見ると分子式で見たほうが理解しやすい。つまり、ビタミンCは酸化数が2増加していると考え(還元剤として働く)。

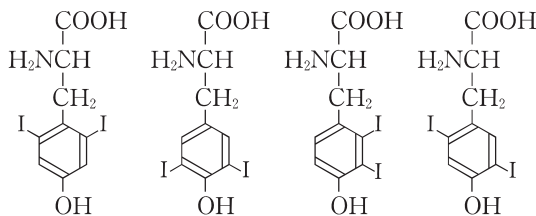


酸化剤はヨウ素である。

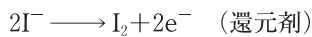
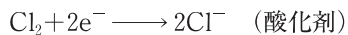


問3 ヨウ素が順に4つ、3つ、2つ、1つと置換反応したものを考えればよい。ただし2つ置換した際には幾何異性体ができることに注意する。

問4 問題の構造式にヨウ素を2つ置換すると次の構造式となる。



問5 ハロゲンでは原子番号が小さい方が酸化力が強い。よって、塩素の方が酸化力が強いので次のような反応が起こる。



問6 有機物の酸化数を求めることは教科書には触れられていないため非常に難解である。一般に、炭素原子は価電子を4つもち、それらを共有してHやOと結合している。このとき、電気陰性度を考えると、 $H < C < O$  となり、共有した電子は電気陰性度の大きな方に引きつけられる。このとき、自分の電子が相手に引きつけられている場合は+1、逆に相手の電子を引きつけている場合は-1でカウントして酸化数を決めるとよい。炭素で考えると、酸素原子と電子対を1つ共有していれば+1、水素原子と結合していれば-1と数えることができる。また、炭素と炭素の間では、電気陰性度が同じため、どちらにも電子が引きつけられていないと考え、0とする。

還元型ビタミンCの炭素を上から1, 2, 3, 4, 5, 6とおくと、1位の炭素は4つの手のうち、3つがOと、1つがCとつながっているため、酸化数は+3となる。同じように見れば2位、3位の炭素は+1、4位、5位は0、6位は-1となる。これらを足して6で割ると平均酸化数が出る。

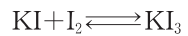
$$(+4) \div 6 = +\frac{2}{3}$$

酸化型ビタミンCの平均酸化数に関しては  $C_6H_6O_6$  の分子式からも、直接求めることができる。平均酸化数を  $X$  とすると、水素の酸化数を+1、酸素の酸化数を-2として

$$6X + (+1) \times 6 + (-2) \times 6 = 0$$

$$\therefore X=+1$$

問7 ヨウ素溶液中では、ヨウ素はヨウ化物イオンと次のように反応している。



この三ヨウ化物イオン  $\text{I}_3^-$  が褐色を示す。

問8 反応する還元型ビタミンCがなくなれば当然、ヨウ素溶液中のヨウ素分子はデンプンと反応し呈色する。

【4】

解答

問1 ア 融点 イ 原子

問2 (1) (C) (2) (え)

問3 (1) (H) (2)  $\frac{2}{n_0-2}$

解説

問1 (A) 縦軸が「g」であると仮定すると、原子量は原子番号が増えるに従い増えるはずなので、ほぼ規則正しい右上がりのグラフにならなくてはならず、不適。縦軸の数値とも矛盾する。「J/mol」は熱量を示すが、「単体の」とあるので、燃焼熱などを考えるのは困難である。また「g/cm<sup>3</sup>」と仮定すると、密度が0より小さくなることはなく不適。これらを総合して、消去法でいくと、「℃」である可能性が高い。グラフの特徴は原子番号6(炭素)が一番高いが、これは炭素(ダイヤモンド、グラファイト)などの共有結合結晶の融点が異常に高いことを踏まえると説明がつく。

(B) 同一周期に関しては原子番号の増加とともに小さくなっている。これは陽子数の増加に伴い、電子殻が引きつけられて原子の半径が小さくなることを示している。

問2 (1) イオン化エネルギーは同一周期では原子番号の増加とともに大きくなる。また、同族では原子番号の増加とともに小さくなる。なお、イオン化エネルギーが最大のものはHeである。これは、Heが最も安定な構造をとっているためである。よって(C)が適する。

(2) 2個目の電子を取り去って最も安定化するのは2族のBeやMgである。よって、このグループの元素の値が最も小さくなると予想できる。反対に、1族のLi, Na, Kなどは、1個の電子を取ったときに希ガス構造をとるため安定化しており、もう1つ奪われる場合、希ガスと同じようにイオン化エネルギーが大きくなる。これらを踏まえるとグラフを右に移動したものが近くなることがわかる。

問3 (1) 価電子は希ガスでは0となることに注意が必要である。典型元素において、同一周期では価電子は1ずつ増えていくため規則正しく右上がりになる。しかし遷移元素は価電子数が1から2であることに注意すればよい。

(2) 組成式に含まれるTiのうち、Ti<sup>3+</sup>をa[個]とすると、Ti<sup>4+</sup>はn<sub>0</sub>-a[個]とおける。ここで酸化数を考えると、次の式が成り立つ。

$$3a+4(n_0-a)-2 \times (2n_0-1)=0$$

$$\therefore a=2$$

したがって、Ti<sup>3+</sup> : Ti<sup>4+</sup> = 2 : n<sub>0</sub>-2となる。



添削課題

解答

問1 ア；デンプン溶液 イ； $Mn(OH)_2$

ウ, エ, オ； $Mn^{2+}$ ,  $I_2$ ,  $3H_2O$  (ウ～オは順不同)

問2 (2)式および(3)式の係数の比より, (2)式で反応した $O_2$ と生成した $MnO(OH)_2$ (=(3)式で反応した $MnO(OH)_2$ ), (3)式で生成した $I_2$ の物質量の比は

$$O_2 : MnO(OH)_2 : I_2 = \frac{1}{2} : 1 : 1 = 1 : 2 : 2$$

より, 1 mol の  $O_2$  あたり生成する  $I_2$  は 2 mol である。

(答) 2 mol

問3  $0.025 \times \frac{4.0}{1000} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1.0 \times 10^3}{100} = 2.5 \times 10^{-4}$  [mol]

(答)  $2.5 \times 10^{-4}$  mol

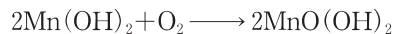
解説

◆溶存酸素の定量法；ウィンクラー法◆

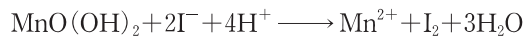
[目的] 水中に有機化合物などの酸化されやすい物質が存在すると, 溶存酸素(DO: dissolved oxygen)－魚介などの生存条件を示す重要な指標－が消費されるので, 河川や湖沼の溶存酸素量を測定することは, 水質汚染の状態を知る上で重要である。

[原理] 酸素 $O_2$ の酸化力はさほど強くないので, 水中に含まれる $O_2$ を完全に反応させるためには, 非常に酸化され易い物質(強い還元剤)を水中に生成させるという特別な方法がとられる。

[方法] 水酸化マンガン(II) $Mn(OH)_2$ (白色)は, 塩基性溶液中では極めて酸化され易く, 水中の $O_2$ とも容易に反応して, ジヒドロキソ酸化マンガン(IV) $MnO(OH)_2$ (褐色)に変化する。



この $MnO(OH)_2$ は塩基性では安定であるが, 酸性にすると比較的強い酸化作用を示し, 自分自身は $Mn^{2+}$ となり, 共存させてあるKIを次のように酸化して $I_2$ を遊離させる。

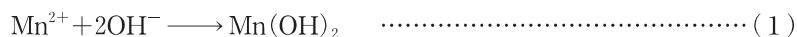


ここで生じた $I_2$ をデンプンを指示薬として, チオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ の標準溶液で滴定することにより, 試料水中に含まれていた溶存酸素 $O_2$ を定量できる。

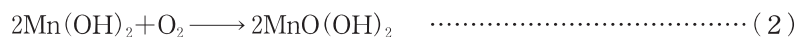


問1 マンガンMnは, +2, +3, +4, +6, +7と多数の酸化状態をとる。このうち,  $Mn^{2+}$ の塩は水溶液中で $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (淡桃色, ほとんど無色に見える)の錯イオンとなり, 中性, 酸性においてきわめて安定である。

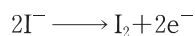
$Mn^{2+}$ の水溶液に塩基を加えると, 水酸化マンガン(II) $Mn(OH)_2$ の白色沈殿を生じる。



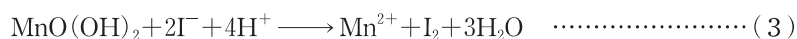
これは極めて酸化され易く, 水中に存在する $O_2$ によって $MnO(OH)_2$ の褐色沈殿に変化する。



さらに、この溶液を酸性にするとマンガン Mn は酸化数が  $+4 \rightarrow +2$  の状態に戻る。このとき、溶液中に含まれていた  $\text{I}^-$  が酸化されて  $\text{I}_2$  になる。



これより

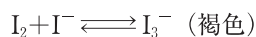


下線部(a)((2)式)の水酸化マンガン(II)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  の酸化が水中に溶解していた酸素によるものとすれば、下線部(b)((3)式)で生じた  $\text{I}_2$  の定量をすることによって、酸素の量を決定できる。

$\text{I}_2$  の滴定の終点は、 $\text{I}_2$  による黄色<sup>(注)</sup>が完全になくなる点であるが、微量の  $\text{I}_2$  が存在しても無色に近くなるため、この色の変化から終点を判断することはできない。そこで、 $\text{I}_2$  の色が薄くなった時点で、デンプン溶液(約0.5%)を少量加え、ヨウ素デンプン反応による青紫色が消えた点を終点とする(ヨウ素デンプン反応は非常に鋭敏な呈色反応であるため、わずかな  $\text{I}_2$  によっても呈色する)。

(注)  $\text{I}_2$  は水に難溶だが、 $\text{I}^-$  が過剰に存在する場合は三ヨウ化物イオン  $\text{I}_3^-$  となり、容易に溶ける。

この  $\text{I}_3^-$  を含む水溶液は、褐色(薄くなると黄色っぽく見えることもある)を示す。



問3 問2の答より、試料100mL中の  $\text{O}_2$  の物質量は(3)式で生成した  $\text{I}_2$  の物質量の  $\frac{1}{2}$  倍であり、さらにそれは滴定に要した  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の物質量の  $\frac{1}{2}$  倍であるから、試料1.0L (=  $1.0 \times 10^3$  mL)中の  $\text{O}_2$  の物質量は

$$0.025 \times \frac{4.0}{1000} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1.0 \times 10^3}{100} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$