

本科 2 期 10 月度

解答

Z 会東大進学教室

難関大化学 / 難関大化学 T



17章 生命化学

問題

■ 演習

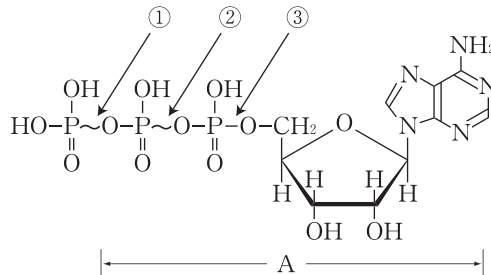
【1】

解答

- I ア； α -アミノ酸 イ；ペプチド ウ；ポリペプチド エ；側鎖 オ；高次構造
 カ・キ・ク；糖，色素，脂質，リン酸，核酸などから3つ(順不同) ケ；複合タンパク質
- II コ；ATP(アデノシン三リン酸) サ；エネルギー シ；ADP(アデノシン二リン酸)
 ス；リン酸
- III 問1 ヌクレオチド
 問2 エステル結合
 問3 総称；塩基 A：アデニン C：シトシン G：グアニン T：チミン
 問4 DNAは，2本のポリペプチドの鎖状分子が，塩基であるAとT，CとGの間で水素結合をし，二重らせん構造を形成している。細胞分裂の際には，1本の分子鎖上の塩基に，それぞれに対応した塩基をもつヌクレオチドが結合するので，元と同じ二重らせん構造が複製される。(125字)

解説

II 生体内の化学反応を代謝という。生物がエネルギーを使って無機物から有機物を合成する反応を同化といい(吸熱反応)，生物が有機物を分解，酸化することでエネルギーを取り出す反応を異化という(発熱反応)。生物が異化によって取り出したエネルギーは，いったんATP(アデノシン三リン酸，下図)に化学エネルギーとして貯蔵される。具体的には，糖であるリボースと1つ目のリン酸は脱水縮合によってエステル結合しているが(③)，2つ目，3つ目のリン酸は高エネルギーリン酸結合とよばれる酸無水物結合(①，②)に，化学エネルギーとして貯蔵されることになる。



そして，ATPが加水分解してADP(アデノシン二リン酸，上図のA)になるときに貯蔵していた化学エネルギーを放出し，生命活動に利用する。このような反応を総じて，エネルギー代謝という。



また、異化には好気呼吸と嫌気呼吸がある。好気呼吸は呼吸基質として糖類・タンパク質・脂質を利用する反応で、三段階の反応からなる。これは1分子のグルコースから、最大38分子のATPを得ることができる。



第1段階：解糖系 → 2 ATP

第2段階：クエン酸回路 → 2 ATP

第3段階：水素伝達系 → 最大 34 ATP

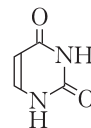
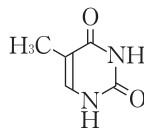
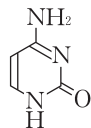
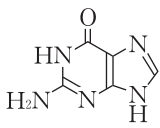
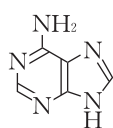
嫌気呼吸には、解糖と呼ばれる乳酸発酵(好気呼吸の解糖系と同じ反応)や、アルコール発酵があるが、ともに1分子のグルコースから、2分子のATPしか得ることができない。



Ⅲ 核酸(ポリヌクレオチド)はC, H, O, N, Pの5種類の元素から構成されており、塩基と糖が脱水縮合したヌクレオシドがリン酸を介して鎖状に縮合重合した高分子である。ヌクレオシドが1つのリン酸とエステル結合した化合物をヌクレオチドという。核酸には大別すると、DNA(デオキシリボ核酸)とRNA(リボ核酸)がある。DNAは糖がデオキシリボース(β型)、塩基はアデニン(A)、グアニン(G)、シトシン(C)、チミン(T)の4種類であり、2本のポリヌクレオチド鎖が二重らせん構造をつくる。一方、RNAは糖がリボース(β型)、塩基はアデニン、グアニン、シトシン、ウラシル(U)の4種類であり、1本のポリヌクレオチド鎖である。

i) プリン塩基

ii) ピリミジン塩基



アデニン(A)

グアニン(G)

シトシン(C)

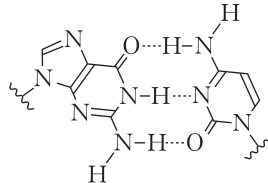
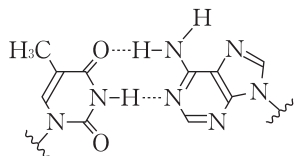
チミン(T)

ウラシル(U)

一般に、DNAからRNAへ情報が転写され、さらにタンパク質が合成されるが、この過程で重要なのが塩基間の水素結合である。チミン(ウラシル)はアデニンと2つの水素結合、シトシンはグアニンと3つの水素結合が形成され、これを塩基対の相補性という。

T(チミン)とA(アデニン)

C(シトシン)とG(グアニン)



.... 水素結合

【2】

解答

問1 A；グルコース B；フルクトース C；スクロース D；アミロース
E；アミロペクチン F；マルトース G デオキシリボース

問2  問3 (4) 問4 (8) 問5 (2) 問6 64

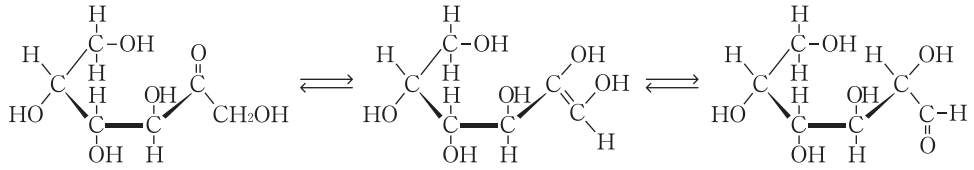
解説

問1, 問6 六炭糖(ヘキソース)は, 6個の炭素原子をもつ単糖類である。これは, 水溶液中で開環してアルデヒド基をもつアルドースと, ヒドロキシカルボニル基をもつケトースに分類される。アルドースの例はグルコースとガラクトース, ケトースの例はフルクトースである。アルドースであるグルコースとガラクトースはもちろん, ケトースであるフルクトースも水溶液中で還元性を示す(フェーリング液を還元する)。これは, フルクトースのヒドロキシカルボニル基が水溶液中で異性化しアルデヒド基をもつためである。二糖類であるスクロースはヘミアセタール構造をもたないため, 水溶液中で開環せず, 還元性を示さない。しかし, スクロースをインペルターゼや希酸で加水分解すると, グルコースとフルクトースの等量混合物が得られ, 還元性を示すようになる。スクロースを加水分解して得られるグルコースとフルクトースの等量混合物を転化糖という。

多糖類は, 単糖類が縮合重合した天然高分子である。デンプンには, α -グルコースが1,4-グリコシド結合のみで直鎖状に結合したアミロースと, α -グルコースが1,4-グリコシド結合と1,6-グリコシド結合によって分枝状に結合したアミロペクチンとがある。アミロースもアミロペクチンもらせん構造をもち, ヨウ素デンプン反応で青紫色~赤紫色に呈色する。デンプンはだ液中のアミラーゼによって加水分解され, 低分子量のデキストリンを経て, 二糖類のマルトースになる。酵素には基質特異性があるので, マルトースはアミラーゼでは加水分解されず, 酵素マルターゼによって加水分解され, グルコースになる。グルコースは, 水溶液中では, 環状構造(α -グルコース, β -グルコース)および鎖状構造の3つの状態の平衡混合物になっている。また, β -グルコースが β -グリコシド結合によって直線状に結合した多糖類であるセルロースは, 植物の細胞壁などの主成分である。

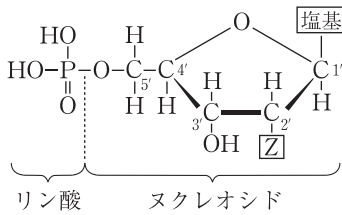
五炭糖(ペントース)は, 5個の炭素原子をもつ単糖類であり, リボースとデオキシリボースなどがある。リボースは核酸であるRNA(リボ核酸)を構成する糖であり, デオキシリボースはDNA(デオキシリボ核酸)を構成する糖である。核酸は糖とリン酸がエステル結合で縮合重合した高分子である。さらに, DNAの糖には4種類の塩基のどれかが結合しており, 分子内で2つの塩基どうしで水素結合を形成している(これを塩基対の相補性という)。核酸は生物の遺伝情報の伝達を担っており, コドンとよばれるmRNAの3つの塩基配列(トリプレット)が, タンパク質を合成する際のアミノ酸の種類に対応している。タンパク質を構成する α -アミノ酸は約20種類あるので, 4つの塩基では4種類しか指定できず, また塩基2つの組み合わせでも $16(=4^2)$ 種類しか指定できない。そのため, 3つの塩基を使って, $64(=4^3)$ 種類の指定(コドンの種類)をしており, 1つのアミノ酸は複数のコドンに対応している。また, どのアミノ酸にも対応しないコドンもあり, タンパク質合成の終了を指定しており, 終止コドンとよばれる。

問2 フルクトースは、鎖状構造のヒドロキシカルボニル基が水溶液中で次のように異性化し、アルデヒド基になるため、還元性を示す。



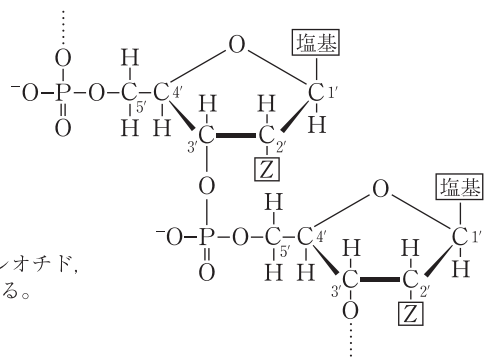
問4 スクレオチドは、糖と塩基が結合したスクレオシドと、糖の5位の炭素原子(問題文中の図2の炭素e)のヒドロキシ基とリン酸がエステル結合した化合物である。ポリスクレオチド(核酸)は、多数のスクレオチドが3位の炭素原子(問題文中の図2の炭素c)のヒドロキシ基とリン酸が縮合重合することで形成される。

■スクレオチド



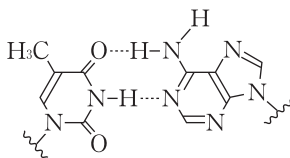
- ※ ZがHであればデオキシリボース由来のスクレオチド、OHであればリボース由来のスクレオチドである。
- ※ ZがHのポリスクレオチド(核酸)をDNA、OHのポリスクレオチドをRNAという。

■ポリスクレオチド(核酸)

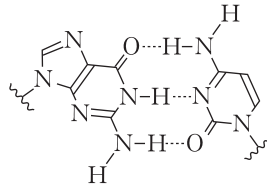


問5 スクレオチドの塩基対には相補性があり、アデニン(A)はチミン(T)もしくはウラシル(U)と2本の水素結合を形成し、グアニン(G)はシトシン(C)と3本の水素結合を形成する。そのため、核酸中の塩基の比は、必ず A : T(U) : G : C = 1 : 1 : n : n になる。

T(チミン)とA(アデニン)



C(シトシン)とG(グアニン)



…水素結合

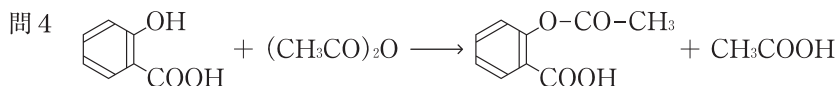
【3】

解答

問1 抗生物質

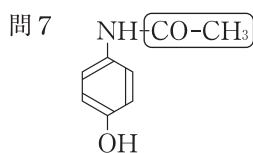
問2 メチオニン

問3 ア；解熱鎮痛 イ；アセチル ウ；アセチルサリチル酸 エ；エステル
オ；サリチル酸メチル



問5 14.4g

問6 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、フェノール性ヒドロキシ基を有するオは紫色を呈するが、ウは呈色しない。(49字)



解説

問1 抗生物質(antibiotics)という言葉は、1942年ワクスマンによって、微生物により生産され、微生物の発育を阻止する物質であると定義された。イギリスのフレミングによりアオカビから発見された抗生物質にペニシリンがある。

問2 抗菌ペプチドの構成アミノ酸の配列と分子量、加水分解後に生じた2つのペプチドの分子量とペプチド結合数は以下のとおりである。

	Phe	Gln	Trp	Gln	Arg	Asn	(X)	Arg	Lys	Val	Arg	
アミノ酸の分子量	165	146	204	146	174	132	x	174	146	117	174	
ペプチドの分子量							1008					557
ペプチド結合の数							6					3

(ペプチドの分子量) = (構成アミノ酸の分子量の総和) - (水の分子量) × (ペプチド結合の数)

$$1008 = (165 + 146 + 204 + 146 + 174 + 132 + x) - 18 \times 6$$

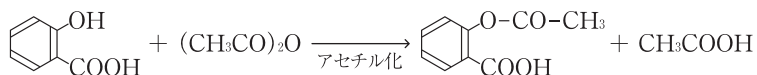
$$\therefore x = 149$$

これより、該当するアミノ酸はメチオニン Met である。

なお、アミノ酸4分子からなるペプチドについても、分子量に矛盾はない。

$$557 = (174 + 146 + 117 + 174) - 18 \times 3$$

問3～問5 サリチル酸に無水酢酸と濃硫酸を作用させると、アセチルサリチル酸を生じる。



サリチル酸にメタノールと濃硫酸を作用させると、サリチル酸メチルを生じる。



化学反応式の係数の比からサリチル酸(分子量138)1molが完全に反応すると、アセチル

サリチル酸(分子量 180)が 1mol 生じる。収率(理論上得られると考えられる生成物の量に対する、実際に実験で得られた生成物の量を%で表したもの)が 80.0%であることから、サリチル酸が完全に反応したときに得られるアセチルサリチル酸は

$$15.0 \times \frac{1}{0.800} = 18.75 \text{ [g]}$$

したがって、18.75g のアセチルサリチル酸と同じ物質量のサリチル酸を用いれば、結果的に 15.0 g のアセチルサリチル酸が生じる。

以上より、用いるサリチル酸の質量を y [g]として

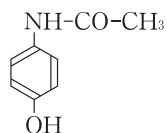
$$\text{サリチル酸} : \text{アセチルサリチル酸} = 138 : 180 = y : 18.75$$

$$\therefore y = 14.375 \text{ [g]}$$

問6 フェノール性ヒドロキシ基の、塩化鉄(III)水溶液による呈色反応を利用すればよい。



問7 「アセトアニリドのパラの位置」は、置換基を中心に考えて以下のようなになる。



添削課題

解答

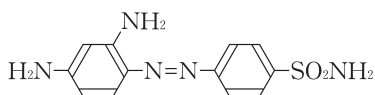
問1 ア；⑤ イ；① ウ；④ エ；⑦ オ；⑥

問2 a, e

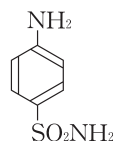
解説

昔からの医薬品である生薬に対し、人工的に合成された医薬品を化学薬品という。医薬品には、病気の原因に直接作用する化学療法薬(原因療法薬)と、病気の症状を緩和する対症療法薬がある。

サルファ剤やペニシリンは、代表的な化学療法薬である。アゾ基をもつ赤色染料のプロントジルは、体内で分解しスルファニルアミドとなり、細菌の発育を阻害する。これは、体内に侵入した病原菌が増殖する際に *p*-アミノ安息香酸を原料として葉酸を合成する必要があるが、病原菌が構造の類似したスルファニルアミドを取り込んでしまうために、葉酸を合成できずに病原菌が増殖できないためである。

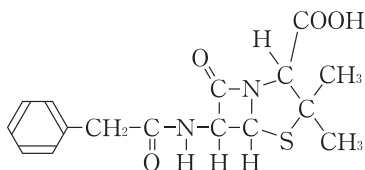


プロントジル



スルファニルアミド

また、ペニシリンに代表される抗生物質は、微生物によって生産される物質の中で、人体には無害だが、病原菌を死滅させたり、その発育を阻害する物質である。ペニシリンは分子内の β -ラクタム構造が、病原菌が細胞壁をつくる酵素と結合することで細胞壁の合成を阻害するため、細菌感染症に効果がある(ラクタムとはカルボキシ基とアミノ基が脱水縮合した環構造をもつ化合物であり、環状アミドとも言える)。



ペニシリン(ペニシリン G)

対症療法薬では、アスピリンとよばれるアセチルサリチル酸やアミド系のフェナセチンやアセトアミノフェンなどの解熱鎮痛剤、狭心症治療薬のニトログリセリンなどが代表的である。ニトログリセリンは、体内で酵素によって分解されることで生じた一酸化窒素が血管を拡張する作用をもつ(ニトログリセリンが硝酸エステルであることに注意)。

18章 合成繊維と合成樹脂

問題

■演習

【1】

解答

- I 問1 ア；セルロース イ； β ウ；直線
問2 エ；ホルムアルデヒド オ；ノボラック カ；硬化剤
問3 総称；熱硬化性樹脂
例；尿素樹脂(ユリア樹脂)，メラミン樹脂，アルキド樹脂などから2つ
問4 キ；ヘキサメチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$
ク；塩化ビニル $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ， アクリル酸メチル $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$
酢酸ビニル $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ ， アクリル酸 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ など
問5 232kg
- II 問6 ア；付加重合 イ；*p*-ジビニルベンゼン ウ；共重合 エ；陽イオン交換樹脂
問7 ア，イ
問8 イ，エ
問9 エ，オ

解説

I

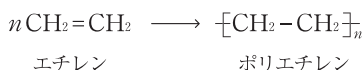
衣料品などに用いられる繊維には、天然繊維と化学繊維がある。天然繊維としては、植物繊維である綿(木綿)や麻、動物繊維である絹や羊毛などがある。綿や麻は、多糖類であるセルロースを主成分とし、 β -グルコースが直線状に結合することで、分子鎖間に水素結合が形成され束状となり、不溶性の丈夫な繊維となっている。絹や羊毛はタンパク質を主成分とし、絹はフィブロイン、羊毛はケラチンという繊維状タンパク質からなる。化学繊維には、セルロースを主成分として短繊維を長繊維に変化させた再生繊維や、化学処理を行った半合成繊維の他に、直鎖状の合成高分子である合成繊維(ポリビニル系・ポリアミド系・ポリエステル系、アクリル系繊維など)がある。合成繊維は大きく分けて、ポリエチレンやポリプロピレン(ポリプロペン)などのように付加重合によって合成されるものと、ナイロン66やポリエチレンテレフタレート(PET)などのように縮重合によって合成されるものがある。

合成高分子化合物を合成して樹脂状にしたものを合成樹脂またはプラスチックという。合成樹脂は熱に対する性質によって熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に分類される。熱可塑性樹脂は、加熱すると軟化して流動性を持ち、冷えると再び固まる性質をもち、ポリエチレンやナイロン66、ポリエチレンテレフタレート(PET)など、一次元鎖状構造の樹脂はこの性質を示すものが多く、付加重合によってつくられる樹脂には、この種のものが多い。熱硬化性樹脂は、加熱すると重合反応が進んで、ますます硬くなる性質をもち、フェノール樹脂や尿素樹

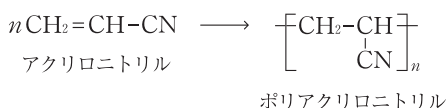
脂，アルキド樹脂，メラミン樹脂など，三次元網目構造の樹脂はこの性質を示すものが多い。

***付加重合によって生じる合成高分子(ポリビニル系繊維・アクリル系繊維)**

ビニル基 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ をもつ化合物は付加重合によってポリビニル系繊維になる。エチレンやプロペン(プロピレン)の他，スチレン，酢酸ビニル，塩化ビニルなどがその単量体(モノマー)となる。この他，有機ガラスとして使われるポリメタクリル酸メチル，合成繊維として使われるポリアクリロニトリル，フッ素樹脂といわれるポリテトラフルオロエチレンなどもこの種の合成高分子である。



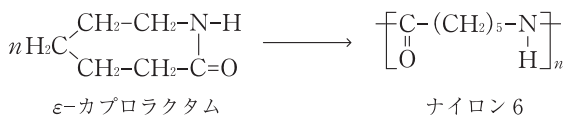
アクリル系繊維は，アクリロニトリルを主成分とする付加重合でつくられる繊維である。この繊維には，アクリロニトリルのみを重合させて得られるものと，アクリロニトリルを主成分として塩化ビニル，アクリル酸メチル，酢酸ビニル，アクリル酸などを混ぜて共重合(2種類以上の単量体を混合して行う重合)で得られるものがある。



***ポリアミド**

$-\text{COOH}$ と $-\text{NH}_2$ の縮合重合によってアミド結合を生じることで生成する高分子化合物をポリアミドといい，ナイロン66，ナイロン6などがある。この「66」などの数字はモノマー分子中の炭素数に由来し，先の数字はアミンの炭素数，後の数字はカルボン酸の炭素数に由来している。

ナイロン6は ϵ -カプロラクタムから合成されるが，この合成に見られるような結合の仕方を開環重合という。



***ポリエステル**

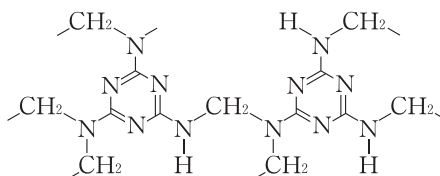
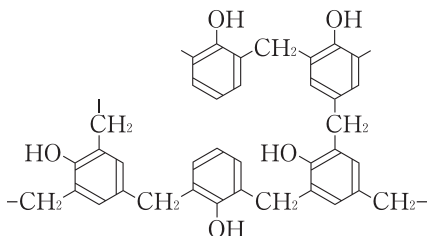
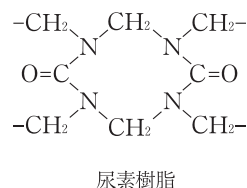
$-\text{COOH}$ と $-\text{OH}$ の縮合重合によってエステル結合を生じることで生成する高分子化合物をポリエステルといい，ポリエチレンテレフタレート(PET)などがこれに含まれる。PETはテレフタル酸とエチレングリコールからできており，繊維に適した高分子である。この繊維は，弾性が大きく，日光，熱，摩擦に対して強い。

樹脂に適したポリエステルも存在し，代表例としてアルキド樹脂がある。アルキド樹脂は無水フタル酸とグリセリンを混合したものを反応させることによって合成され，別名グリフタル樹脂ともいわれるポリエステルである。アルキド樹脂は三次元網目構造で，自動車用塗料や接着剤などに用いられる熱硬化性樹脂である。

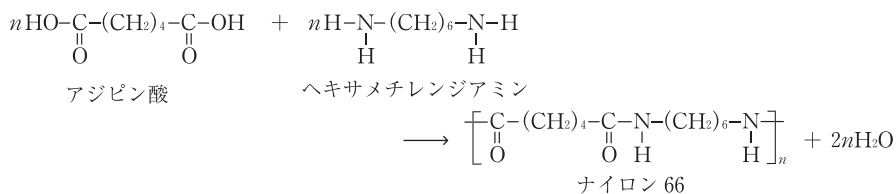
問2，問3 フェノールをホルムアルデヒドと触媒を用いて高温・高圧で反応させると，中間生成物を生じる(酸触媒を用いた場合の中間生成物はノボラックとよばれる軟らかい固体であり，塩基触媒を用いた場合の中間生成物はレゾールとよばれる液体である)。この中間生成物に硬化剤を加えて加熱するとフェノール樹脂(バークライト)が生成する。このような

反応が、フェノールのオルトとパラの位置で起こるため、三次元網目構造をもつ。

尿素をホルムアルデヒドと反応させると、尿素樹脂(ユリア樹脂)が生成する。また、メラミンとホルムアルデヒドを反応させるとメラミン樹脂が得られる。尿素樹脂、メラミン樹脂ともに、フェノール樹脂と同様に三次元網目構造をもつ。

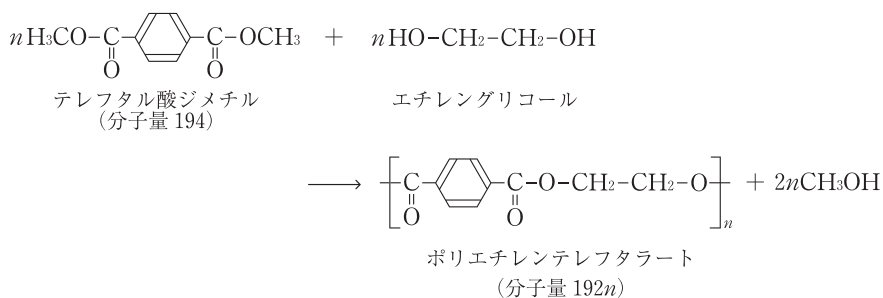


問4 ポリアミドであるナイロン66は、アジピン酸(もしくはアジピン酸ジクロリド)とヘキサメチレンジアミンの縮合重合によって合成される。



また、アクリル系繊維は、アクリロニトリルのみを重合させて得られるものと、アクリロニトリルを主成分として塩化ビニル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル、アクリル酸などを混ぜて共重合(2種類以上の単量体を混合して行う重合)で得られるものがある。

問5 ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート(PET)はテレフタル酸(テレフタル酸ジクロリドやテレフタル酸ジメチル)とエチレングリコールの縮合重合によって合成される。

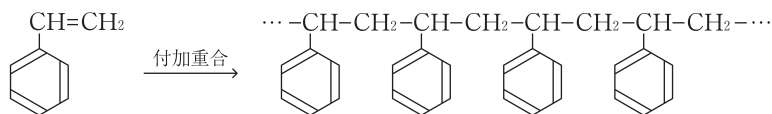


反応の量的関係より、テレフタル酸ジメチル：ポリエチレンテレフタレート = n : 1 の物質質量比である。テレフタル酸ジメチルの質量を x[kg] とすると、平均重合度 n は 120 より

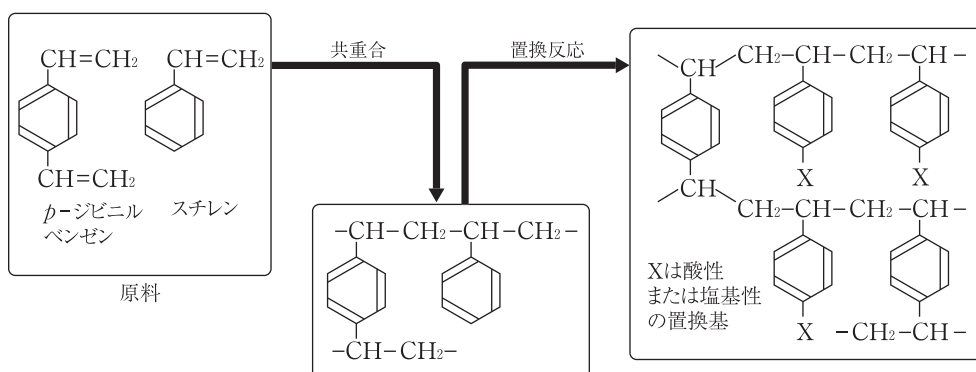
$$120 : 1 = \frac{x}{194} : \frac{230}{192 \times 120} \quad \therefore x = 232.3 \text{ [kg]}$$

II

問6, 問8 スチレンのみを付加重合すると、直鎖状のポリスチレンができる。



しかし、スチレンに少量の *p*-ジビニルベンゼンを加えて共重合させると架橋構造が形成され、立体網目状の構造となる。このようにして得られた樹脂は、溶媒には不溶であるが、溶媒分子が網目構造の中に入り込むことができるので、ベンゼン環に官能基を導入することが可能である。たとえば、ベンゼン環に強酸性のスルホ基 $-\text{SO}_3\text{H}$ を導入した樹脂を陽イオン交換樹脂といい、 H^+ 以外の陽イオンを H^+ と交換することができる。また、ベンゼン環に塩基性の $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ を導入した樹脂を陰イオン交換樹脂といい、 OH^- 以外の陰イオンを OH^- と交換することができる。



陽イオン交換樹脂に NaCl 水溶液を流した場合、陽イオン交換樹脂を簡易的に $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ とすれば、陽イオンの交換は以下のように表され、 Na^+ の代わりに H^+ が流出する。



Cl^- は交換されずにそのまま流出する。

問7 「解説」 I 問2, 問3参照

問9 ア ポリビニルアルコールとホルムアルデヒドからビニロンが生成する反応は、脱水縮合反応であり、アセタール化という(誤)。

イ 合成高分子の固体は、規則正しく配列した構造をとるわけではないが、すべてが無定形固体とは限らない。たとえば、低密度ポリエチレンには結晶領域が少なく、低密度かつ柔軟であるが、チーグラuer触媒によって付加重合させると、結晶領域の多い高密度ポリエチレンとなる(誤)。

ウ 天然ゴムの主成分はイソプレンである(誤)。

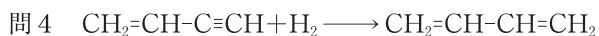
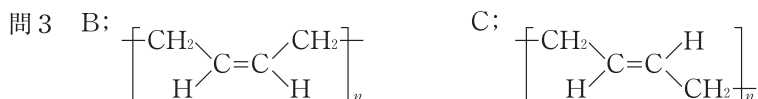
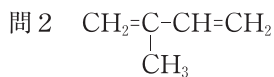
エ アクリル酸ナトリウムの重合体は、高吸水性樹脂として紙おむつなどに利用されている(正)。

オ 合成高分子は、一般に結晶構造は均一ではなく、一定の分子量をもたないので、平均分子量を用いて表す(正)。

【2】

解答

問1 イ；付加 ロ；硫黄 ハ；架橋 ニ；加硫 ホ；付加

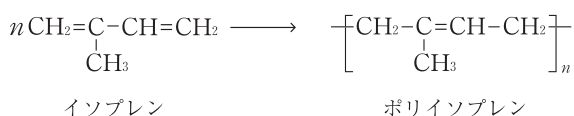


問5 98L

問6 1.1L

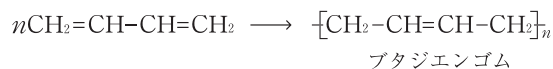
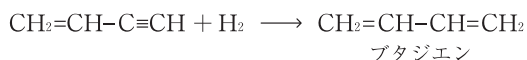
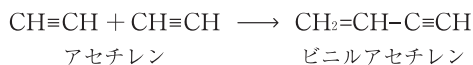
解説

問1～問4 分子内にC=C結合を2つもつ化合物をジエンという。生ゴム(天然ゴム)はイソプレン(2-メチルブタジエン)が付加重合したポリイソプレンである。

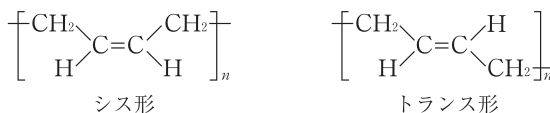


このゴムに硫黄を加えて加熱すると、生ゴム分子内のC=C結合どうしが硫黄原子による架橋構造を生じてゴムの弾力性が増す。この操作を加硫という。

アセチレン1分子にアセチレン1分子を付加(2分子重合)させると、ビニルアセチレンが得られる。それに水素を付加させると、ブタジエン(1,3-ブタジエン)になる。ブタジエンを付加重合させると、合成ゴムであるブタジエンゴム(ポリブタジエン)が得られる。



ブタジエンゴムには、トランス形とシス形の幾何異性体が存在し、トランス形は弾力性に乏しく、シス形は弾力性に富んでいる。一般に、天然に存在する分子はシス形が多い。



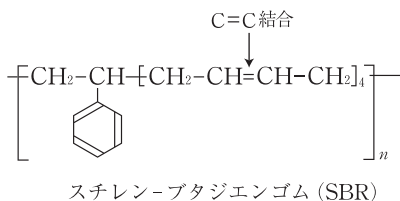
問5 各反応の収率が100%であるとする、ブタジエン(分子量54)を1molつくるのにアセチレン(分子量26)が2mol必要であり、ブタジエン1mol(=54g)からブタジエンゴムが54g生成する。よって、108gのブタジエンゴムをつくるのに必要なアセチレンの物質量は

$$2 \times \frac{108}{54} = 4.0 \text{ [mol]}$$

4.0mol のアセチレンの体積は，気体の状態方程式より

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{4.0 \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 27)}{1.013 \times 10^5} = 98.4 \text{ [L]}$$

問6 スチレンとブタジエンの物質比が 1 : 4 なので，スチレン・ブタジエンゴム 4.0g が，スチレン(分子量 104) x [mol]，ブタジエン(分子量 54) $4x$ [mol]からできていると考えることができる。



$$4.0 = 104 \times x + 54 \times 4x$$

$$\therefore x = 1.25 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

このゴム 4.0g はスチレン 1.25×10^{-2} mol，ブタジエン 5.00×10^{-2} mol からなり，C=C 結合を 5.00×10^{-2} mol 含むことがわかる。よって，付加する H_2 の物質も 5.00×10^{-2} mol である。 0°C ， 1.013×10^5 Pa での体積は

$$22.4 \times 5.00 \times 10^{-2} = 1.12 \text{ [L]}$$

【3】

解答

問1 152g

問2 グルタミン酸→リシン

理由：pH3ではともに陽イオンとして陽イオン交換樹脂中に留まるが、徐々にpHを上げることにより、等電点の低いグルタミン酸が先に電氣的に中性となり、流れ出すため。

解説

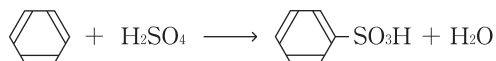
問1 重合に用いた *p*-ジビニルベンゼン(分子量130)を x [g]とすると、100gのスチレン(分子量104)と *p*-ジビニルベンゼンが物質質量比9:1で共重合したから

$$\text{スチレン} : p\text{-ジビニルベンゼン} = 9 : 1 = \frac{100}{104} : \frac{x}{130} \quad \therefore x = \frac{100}{104} \times \frac{1}{9} \times 130 \text{ [g]}$$

共重合体の質量は、スチレンと *p*-ジビニルベンゼンの質量の和であるから

$$100 + \frac{100}{104} \times \frac{1}{9} \times 130 \text{ [g]}$$

ベンゼン環のスルホン化は以下のように表され、1molのスルホン化で質量はSO₃H分(式量80)だけ増加する。



ポリスチレンのベンゼン環のパラ位のみが50%スルホン化されるので、単量体のスチレン(= $\frac{100}{104}$ mol)の50%分が濃硫酸と反応してスルホン化し、質量が増加する。その質量増加は

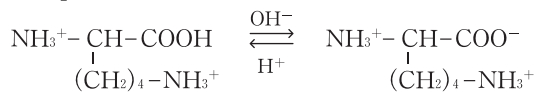
$$\frac{100}{104} \times \frac{50}{100} \times 80 \text{ [g]}$$

よって、得られるポリスチレンスルホン酸樹脂は

$$100 + \frac{100}{104} \times \frac{1}{9} \times 130 + \frac{100}{104} \times \frac{50}{100} \times 80 = 152.3 \text{ [g]}$$

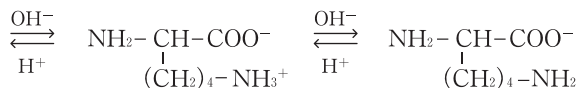
問2 リシン、グルタミン酸はいずれも4つの構造間で平衡状態となっている。

【リシン】



(A₁) 陽イオン1

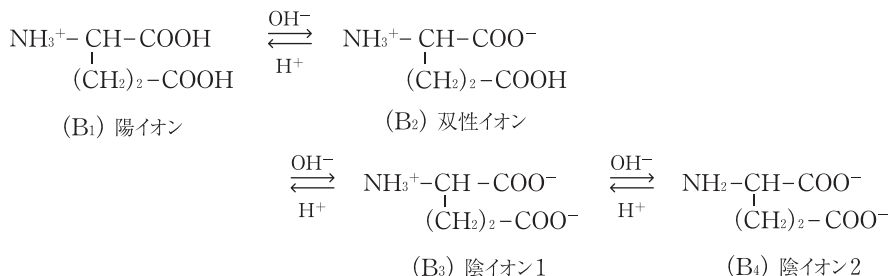
(A₂) 陽イオン2



(A₃) 両性イオン

(A₄) 陰イオン

【グルタミン酸】



pH 3(酸性)では、リシンはA₁の構造、グルタミン酸はB₁の構造でほとんど存在しているため、陽イオン交換樹脂中に留まっている。ここでpHを徐々に上げていくと、存在比の最も大きい構造は、次第にA₁ → A₂ → A₃ → A₄, B₁ → B₂ → B₃ → B₄へと移る。

リシンの双性イオン(A₃)にはアミノ基が存在しているので、少なくとも溶液は塩基性であり、リシンの等電点はpH 7以上である。これに対し、グルタミン酸の双性イオン(B₂)にはカルボキシ基が存在しているので、少なくとも溶液は酸性であり、グルタミン酸の等電点はpH 7以下である(実際、リシン、グルタミン酸の等電点はそれぞれ、9.7, 3.2である)。

pHを3から徐々に上げていくと、まず先にグルタミン酸が等電点に達し(陽イオンではなくなり)、陽イオン交換樹脂から離れ、流れていく。このときリシンはまだ少なくともA₁またはA₂の構造であり(陽イオンであり)、まだ陽イオン交換樹脂から離れない。pHをさらに上げてpHが7以上になってはじめてリシンはA₃の形になり(陽イオンではなくなり)、陽イオン交換樹脂から離れ、流れていく。

添削課題

解答

問1 (A); $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})$ (B); CH_3CHO (C); CH_3COOH (D); $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$

問2 (E); $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ (F); $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$

問3 44g

問4 イ;カルボニル ロ;ヒドロキシ

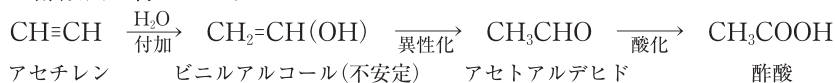
問5 4.6×10^3

問6 45.2g

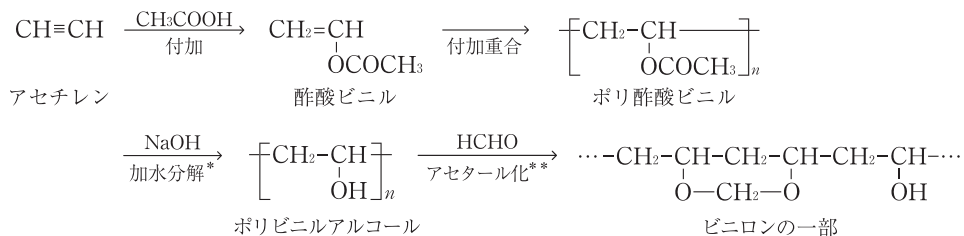
解説

ビニロンは木綿に似た感触をもつ合成繊維であり、1939年に京都大学の桜田一郎が国産合成繊維として開発した。ビニロンには分子内にヒドロキシ基が多数残るため、吸湿性が高い。

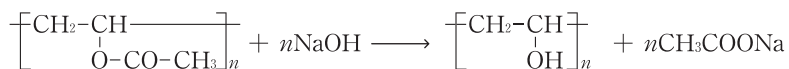
問1, 問2, 問4 アセチレンに硫酸水銀(II)を触媒として水を付加すると、エノール型の不安定なビニルアルコール(A)を経由してアセトアルデヒド(B)が生成する。アセトアルデヒドを酸化すると酢酸(C)が得られる。



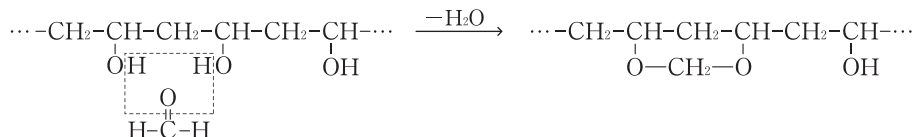
アセチレンに酢酸を付加させることで、ビニル化合物の酢酸ビニル(D)が得られる。酢酸ビニルを付加重合させることで、鎖状の高分子化合物であるポリ酢酸ビニル(E)が生成する。ポリ酢酸ビニルはあまり水に溶けないので、メタノール溶液とし水酸化ナトリウムなどの塩基で加水分解(けん化)することで、ポリビニルアルコール(F)が得られる。生成したポリビニルアルコールはメタノールにはほとんど溶けないので、白色沈殿として生成する。ポリビニルアルコールは親水性のヒドロキシ基を大量にもつので水溶性であり、水によく溶けコロイド溶液となる。この水溶液を細孔から硫酸ナトリウム水溶液に押し出すことで、塩析によって繊維状に凝固する。しかし、このままでは水に溶けやすく繊維としては利用できないので、加熱乾燥後、ホルムアルデヒド水溶液によってアセタール化すると、ホルムアルデヒドのカルボニル基と2つのヒドロキシ基から脱水縮合し、メチレン基- CH_2 -によって結合したアセタール構造が生成し、耐水性の高まった繊維であるビニロンが得られる。ビニロンは、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基のうち、30~40%程度をアセタール化しており、ヒドロキシ基がかなり残っているため、適度の吸湿性をもった繊維となる。



* ポリ酢酸ビニルのエステル構造を、水酸化ナトリウムで加水分解(けん化)する



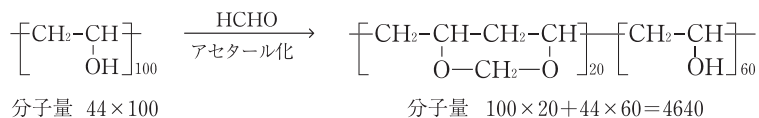
** 次のように脱水縮合する反応を、アセタール化という。



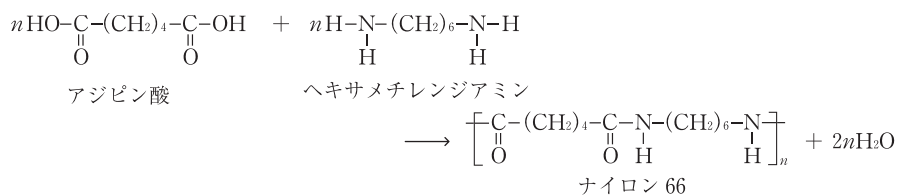
問3 1molの酢酸ビニル(分子量86)から、 $\frac{1}{n}$ [mol]のポリビニルアルコール(分子量 $44n$)が得られる。この質量は

$$\frac{1}{n} \times 44n = 44 \text{ [g]}$$

問5 主鎖の炭素数が200個であり、ポリビニルアルコールの繰り返し単位は2つの炭素原子をもつので、 $n=100$ となる。また、100個のヒドロキシ基のうち、40%がアセタール化されたため、アセタール化されていないヒドロキシ基が60個残っている。このとき、アセタール構造を含む構造は20個であることに注意する。



問6 n [mol]のアジピン酸(分子量146)と十分量のヘキサメチレンジアミンから、1molのナイロン66(重合度が十分に大きいので末端を無視すると、分子量 $226n$)が生成する。



ナイロン66の質量を x [g]とすると、反応の量的関係より

$$n : 1 = \frac{29.2}{146} : \frac{x}{226n}$$

$$\therefore x = 45.2 \text{ [g]}$$

19章 理論化学演習①

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 炭素 C からなる単体のうち、25°C、1013hPa で最も安定に存在するのは黒鉛であるため、炭素を含む化合物の生成熱の基準とする。

問2 (燃焼) プロペン； $C_3H_6(気) + \frac{9}{2}O_2(気) = 3CO_2(気) + 3H_2O(液) + 2058kJ$

シクロプロパン； $C_3H_8(気) + \frac{9}{2}O_2(気) = 3CO_2(気) + 3H_2O(液) + 2091kJ$

(生成熱) プロペン； $-18kJ/mol$

シクロプロパン； $-51kJ/mol$

(安定な化合物) プロペンのほうが、エネルギーが小さいため、プロペンが安定である。

問3 $+33kJ/mol$

問4 プロペン； $-3kJ/mol$

シクロプロパン； $+81kJ/mol$

解説

問1 生成熱は、25°C、1013 hPa で安定な単体を基準としている(熱化学的標準状態)。同素体が存在する場合は、熱化学的標準状態で最も安定に存在するものが基準となる。水素では H_2 であり、酸素ではオゾン O_3 ではなく酸素 O_2 である。また、炭素では黒鉛を(∵ ダイヤモンドはきわめて高圧下で形成され、エネルギー値は高い)、水は液体の状態を基準とする。

問2、問3 分子式 C_3H_6 の化合物としては、プロペンとシクロプロパンがある。この2つの化合物の燃焼熱を表す熱化学方程式は、次のように書ける。

プロペン； $C_3H_6(気) + \frac{9}{2}O_2(気) = 3CO_2(気) + 3H_2O(液) + 2058kJ \dots\dots\dots①$

シクロプロパン； $C_3H_8(気) + \frac{9}{2}O_2(気) = 3CO_2(気) + 3H_2O(液) + 2091kJ \dots\dots②$

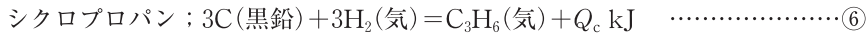
また、水素(気)と炭素(黒鉛)についての燃焼熱を表す熱化学方程式は、次のように書ける。

$H_2(気) + \frac{1}{2}O_2(気) = H_2O(液) + 286kJ \dots\dots\dots③$

$C(黒鉛) + O_2(気) = CO_2(気) + 394kJ \dots\dots\dots④$

プロペン、シクロプロパンの生成熱 Q_p [kJ/mol]、 Q_c [kJ/mol] を表す熱化学方程式は次のように書ける。

プロペン； $3C(黒鉛) + 3H_2(気) = C_3H_6(気) + Q_p kJ \dots\dots\dots⑤$

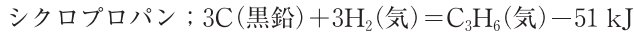


③式×3+④式×3-①式を行うと、⑤式と同様の熱化学方程式ができる。



$\therefore Q_p = -18 \text{ [kJ/mol]}$

また、③式×3+④式×3-②式を行うと、⑥式と同様の熱化学方程式ができる。



$\therefore Q_c = -51 \text{ [kJ/mol]}$

したがって、プロペン(気)、シクロプロパン(気)は、「 $3\text{C}(\text{黒鉛})+3\text{H}_2(\text{気})$ 」の状態に比べて、それぞれ18kJ、51kJだけエネルギーが高い。よって、エネルギーの低いプロペンのほうがより安定である(エネルギー図左参照)。

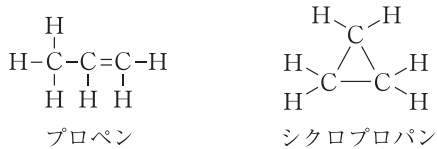
また、1molのシクロプロパンがプロペンに変化するときに出入りする熱量は

$51-18=+33 \text{ [kJ/mol]}$ (発熱反応, エネルギー図左参照)

問4 黒鉛を炭素(気)にするエネルギー(格子エネルギー)を表す熱化学方程式は



これと、表2に示す結合エネルギーの値を用いて生成熱 Q_p , Q_c [kJ/mol] を求める。

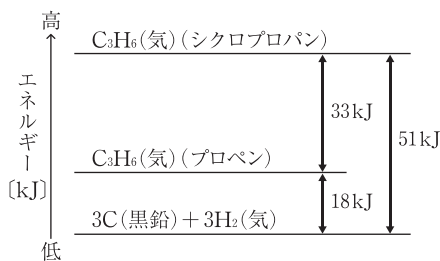


$Q_p = (\text{プロペンの結合エネルギー}) - \{(\text{黒鉛の格子エネルギー}) + (\text{水素の結合エネルギー})\}$
 $= (416 \times 6 + 612 + 348) - \{(717 \times 3) + (436 \times 3)\} = -3 \text{ [kJ/mol]}$

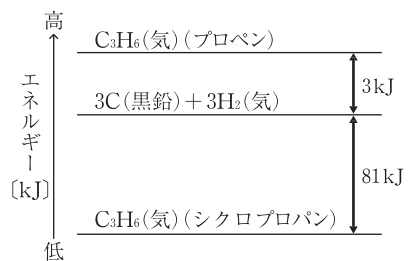
$Q_c = (\text{シクロプロパンの結合エネルギー})$
 $- \{(\text{黒鉛の格子エネルギー}) + (\text{水素の結合エネルギー})\}$
 $= 416 \times 6 + 348 \times 3 - \{(717 \times 3) + (436 \times 3)\} = +81 \text{ [kJ/mol]}$

結合エネルギーなどを用いて生成熱を求めた場合、エネルギーの関係はエネルギー図右のとおりである。

とくにシクロプロパンでは、問2で求めた生成熱の値と比べると大きな差がある。シクロプロパンでは、環を構成しているC原子の結合角が、アルカンの一般的なC-C結合の結合角(109.5°)よりもかなり小さく、環に大きな歪みを生じている。このため、シクロプロパンのC-Cの結合エネルギーは、アルカンのそれに比べてかなり小さな値となっている。



燃焼熱を用いて算出した場合



結合エネルギーなどを用いて算出した場合

【2】

解答



問2 $4.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$

問3 82%

II ア ; 3 イ ; 0 ウ ; 6 エ ; 0 オ ; 1

カ ; 1 キ ; 2 ク ; 4 ケ ; 0

① ; 2 ② ; 3 ③ ; 4 ④ ; 6

解説

I

問2 (①硫酸 1L 中の H^+ の物質質量)

$$= (\text{②吸収した } \text{NH}_3 \text{ の物質質量}) + (\text{③溶液 1L に残る } \text{H}^+ \text{ の中和に要する NaOH の物質質量})$$

①硫酸 1L 中の H^+ の物質質量

H_2SO_4 は 2 価の酸であるから、用いた硫酸 1L 中の H^+ は

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

③溶液 1L に残る H^+ の中和に要する NaOH の物質質量

この反応において H_2SO_4 と反応したのは NH_3 と NaOH であり、ともに 1 価の塩基である。

アンモニアが吸収された後の溶液を 20.0mL だけ取り、残っている H^+ を中和するのに要した NaOH の物質質量 n_{NaOH} [mol] は

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

よって、アンモニアが吸収された後の溶液 1L に残っている H^+ を中和するのに要する NaOH の物質質量 n'_{NaOH} [mol] は

$$n'_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \times \frac{1000}{20.0} = 5.40 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

発生した(希硫酸 1L に吸収された)アンモニア NH_3 の物質質量を x [mol] とすると、① = ② + ③ より

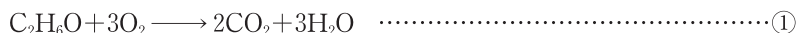
$$0.100 = x + 5.40 \times 10^{-2}$$

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

問3 問1の反応式より、発生した NH_3 の物質質量は、はじめの NH_4Cl (式量 53.5) の物質質量に等しい。よって、求める純度 [%] は

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

II エタノールの燃焼、二酸化炭素と水酸化ナトリウムとの中和を表す反応式は

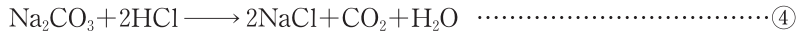
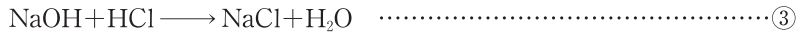


したがって、試料溶液(元の水酸化ナトリウム水溶液と同体積 : 50.0mL)の中には Na_2CO_3

と未反応の NaOH が含まれている (NaOH は滴定によって存在を確認する)。

第 1 の中和滴定実験

この試料溶液を希塩酸 (標準溶液) で滴定すると、滴定の終点を迎えた時点で③式と④式の両方が完了している (Na_2CO_3 は弱塩基性を示すため、③式の完了後に④式が進行)。



このとき CO_2 が生じるので、それが溶解して酸性となり、中和がすべて完了する前にメチルオレンジ (変色域: pH 4.4 ~ 3.1) が黄色から赤色に変化してしまうことがあるので、滴定終点付近では混合液を煮沸して CO_2 を追い出すなどの工夫をする。

③式と④式で要する HCl の物質量の合計は

$$0.50 \times \frac{20.0}{1000} \times 1 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

これは試料溶液 10.0mL に対する量なので、全試料 (50.0mL) の場合は

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

第 2 の中和滴定実験

十分な量の塩化バリウム BaCl_2 水溶液を試料溶液に加えると、炭酸イオン CO_3^{2-} が不溶性の塩の炭酸バリウム BaCO_3 となって沈殿する。



よって、この後に希塩酸を加えて中和滴定すると、 Na_2CO_3 が除かれているため、NaOH のみ中和される。このとき、フェノールフタレインが指示薬なので変色域が弱塩基性で留まることにより、 BaCO_3 は溶解することはなく、中和反応に関与しないとしてよい。



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

$$0.50 \times \frac{18.4}{1000} \times \frac{50.0}{10.0} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

2 つの実験からわかること

試料溶液 50.0mL 中に含まれる NaOH と Na_2CO_3 の物質量は

$$\text{NaOH} \quad 4.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

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

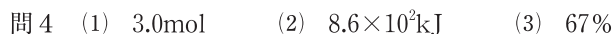
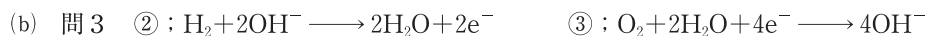
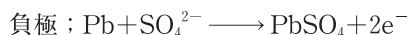
①、②式より、1mol の Na_2CO_3 は、 $\frac{1}{2}$ mol のエタノールから発生していることがわかる。よって、原試料 100mg 中のエタノール (分子量 46.0) の質量、および含有率は

$$46.0 \times 2.0 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ [g]} = 46 \text{ [mg]}$$

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

【3】

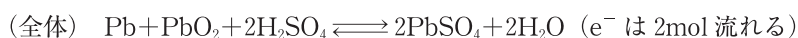
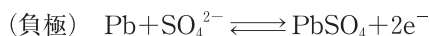
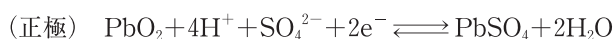
解答



解説

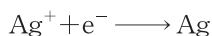
(a)

問1 鉛蓄電池は、正極に酸化鉛(IV)、負極に鉛、電解液に希硫酸を用いた電池で、充電により繰り返し使用することができる。鉛蓄電池のように充電可能な電池を二次電池(蓄電池)といい、ダニエル電池のように充電することができない電池を一次電池という。



※放電は右向き、充電は左向き

問2 ア 陰極では以下の反応が起こる。



Ag は $27.0\text{g} \left(\frac{27.0}{107.9} \text{mol} \right)$ 析出したので、上記の反応式より、流れた e^- の物質量は

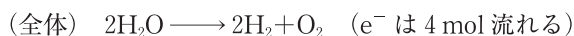
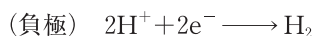
$$\frac{27.0}{107.9} = 0.250 \text{ [mol]}$$

減少した硫酸の物質量は、流れた e^- の物質量に等しく、0.250mol である。

イ 正極の反応式より、2mol の e^- が流れると、2mol の水が生成するので、生成した水の質量は

$$\left(\frac{27.0}{107.9} \times \frac{2}{2} \right) \times 18.0 = 4.50 \text{ [g]}$$

ウ 充電時に発生した気体は水の電気分解によるものであるから、水素と酸素であると判断できる。反応式は以下のとおりである。



発生した水素と酸素の体積比(=物質質量比)が2:1であるから、正極で酸素が 5.00×10^{-2}

mol $\left(= \frac{1.12}{22.4} \right)$ 発生し、負極で水素が $0.100 \text{ mol} \left(= \frac{2.24}{22.4} \right)$ 発生したといえる。よって、電気

分解によって消費された電気量は

$$(5.00 \times 10^{-2} \times 4) \times (9.65 \times 10^4) = 1.93 \times 10^4 \text{ [C]}$$

エ 充電に使用された電気量は

$$9.65 \times (1.00 \times 10^4) - 1.93 \times 10^4 = 7.72 \times 10^4 \text{ [C]}$$

よって、充電に使用された e^- の物質量は

$$\frac{7.72 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} = 0.800 \text{ [mol]}$$

問1の反応式より、0.800molの電子 e^- によって、充電時には、0.800molの H_2O (溶媒)が消費され、0.800molの H_2SO_4 (溶質)が生成する。また、水の電気分解により、 H_2O (溶媒)が0.100mol(発生した水素の物質量と同量)消費される。放電後(充電前)の H_2SO_4 の物質量は

$$1.00 \times \frac{200}{1000} = 0.200 \text{ [mol]}$$

充電後の H_2SO_4 の物質量、および H_2O の質量は以下ようになる。

$$H_2SO_4(\text{溶質}) \text{ の物質量} ; 0.200 + 0.800 = 1.000 \text{ [mol]}$$

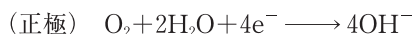
$$H_2O(\text{溶媒}) \text{ の質量} ; 200 - (0.800 + 0.100) \times 18.0 = 183.8 \text{ [g]} = 0.1838 \text{ [kg]}$$

よって、質量モル濃度は

$$\frac{1.00}{0.1838} = 5.44 \text{ [mol/kg]}$$

(b)

問3 燃料電池の電解液を水酸化カリウム水溶液にすると、各電極では以下の反応が起こる。



この電池はアポロ型燃料電池とよばれ、アルカリ型の別名である。

ちなみに、電解液としてリン酸水溶液を用いると各電極では以下の反応が起こる。



この電池はリン酸型燃料電池とよばれる。リン酸型燃料電池も、アポロ型燃料電池も全体の反応は水の電気分解の逆反応であるが、水が生成する電極が異なる(リン酸型燃料電池では正極に水が生成するが、アポロ型燃料電池では負極に水が生成する)。

問4 (1) 流れた電流の大きさは $193A \left(= \frac{193}{1.00} \right)$ であるから、流れた電気量は

$$193 \times (3.00 \times 10^3) = 5.79 \times 10^5 \text{ [C]}$$

よって、流れた e^- の物質量は

$$\frac{5.79 \times 10^5}{9.65 \times 10^4} = 6.00 \text{ [mol]}$$

問3より、2molの e^- が流れると、水素1molが反応するので、反応した水素の物質量は

$$6.00 \times \frac{1}{2} = 3.00 \text{ [mol]}$$

(2) 与えられた熱化学方程式より，水素 1mol が燃焼すると，286kJ の熱が発生するので，

(1)と同じ物質の水素を燃焼させた発熱量は

$$286 \times 3.00 = 8.58 \times 10^2 \text{ [kJ]}$$

(3) 供給された電気エネルギーを Q [kJ] とすると，出力 [W] = $\frac{\text{電気エネルギー [J]}}{\text{時間 [s]}}$ より

$$193 = \frac{Q \times 10^3}{3.00 \times 10^3}$$

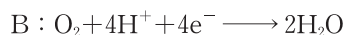
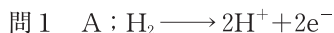
$$\therefore Q = 5.79 \times 10^2 \text{ [kJ]}$$

よって，(2)における水素の燃焼反応に対する割合は

$$\frac{5.79 \times 10^2}{8.58 \times 10^2} \times 100 = 67.48 \text{ [%]}$$

添削課題

解答



問2 A

問3 $3.9 \times 10^3 \text{C}$

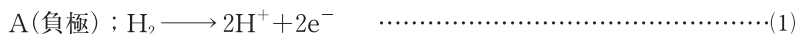
問4 1.1A

問5 48%

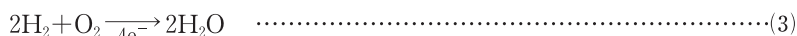
解説

燃料電池は、燃料の酸化による熱エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置であり、燃料極が負極(H_2 の酸化)になり、空気極が正極(O_2 の還元)になる。本問は、リン酸型(酸性)の水素-酸素燃料電池についての出題である。KOH型(アルカリ性)の水素-酸素燃料電池について出題される場合もあるので、負極・正極での半反応式が重要になる。

問1, 問2 リン酸型の燃料電池において、各極で起こる反応は



(1)式 $\times 2$ + (2)式より、燃料電池全体の反応を表す式は



問3 燃料電池全体の反応式から、2molの H_2O が生成する際、電子 e^- が4mol流れることがわかる。生成した水蒸気は $0.020\text{mol} \left(= \frac{0.36}{18} \right)$ であるから、回路に流れた電気量は

$$0.020 \times \frac{4}{2} \times 96500 = 3.86 \times 10^3 [\text{C}]$$

問4 60分間放電したとき、問3より、 $3.86 \times 10^3 \text{C}$ の電気量が流れる。放電中の電流を $x[\text{A}]$ とすると、ファラデーの法則より

$$x \times 60 \times 60 = 3.86 \times 10^3$$

$$\therefore x = 1.07 [\text{A}]$$

問5 燃料電池のエネルギーの変換効率を求める問題は頻出である。

$$\text{変換効率}[\%] = \frac{\text{電池によって取り出せたエネルギー}[\text{kJ}]}{\text{燃焼によって取り出せるエネルギー}[\text{kJ}]} \times 100$$

H_2O (気)の生成熱は 242kJ/mol であり、この燃料電池では60分間の放電で H_2O (気)が 0.020mol 生成しているので

$$(\text{燃焼によって取り出せるエネルギー}) = 242 \times 0.020 = 4.84 [\text{kJ}]$$

一方、この放電で電気エネルギーは 2.30kJ 取り出せたとするので、変換効率は

$$\frac{2.30}{4.84} \times 100 = 47.5 [\%]$$

20章 理論化学演習②

問題

■ 演習

【1】

解答

I 問1 57.4g

問2 (c)

理由：不純物 A の質量は 2.86g である。水 50g に最大で溶けることができる A の質量は 20℃ で 2.98g, 10℃ で 2.035g と算出され, 20℃ ではまだ A は析出しないが, 10℃ では A は析出していることがわかるため。

問3 38.7g

II 問1 再結晶

問2 49℃

問3 30g

問4 43g

問5 23℃

解説

I

問1 析出した結晶が硝酸カリウムであったと仮定する。温度を下げると 60℃ で析出がはじまったので, 粗結晶中に含まれていた硝酸カリウムの質量を x [g] とすると

$$\text{溶質} : \text{溶媒} = 109.0 : 100 = x : 50$$

$$\therefore x = 54.5 \text{ [g]}$$

これは粗結晶の 95% であるから, 粗結晶とそれに含まれる化合物 A の質量は

$$\text{粗結晶} : 54.5 \times \frac{100}{95} = 57.36 \text{ [g]}$$

$$\text{化合物 A} : 57.36 - 54.5 = 2.86 \text{ [g]}$$

ところで, 60℃ の水 50g に溶ける A の最大の質量を y [g] とすると

$$\text{溶質} : \text{溶媒} = 18.15 : 100 = y : 50$$

$$\therefore y = 9.075 \text{ [g]}$$

これより, 粗結晶に含まれる 2.86g の A は, 60℃ ですべて溶解していることがわかる。つまり, 析出した結晶が硝酸カリウムであるという仮定は正しかったのである。

問2, 問3 A が析出しはじめる直前まで温度を下げると, 純粋な硝酸カリウムを最も多く析出させることができる(それよりもさらに温度を下げると A も析出するので「純粋」ではなくなる)。水 50g に最大で溶けることができる A の質量は, 20℃ で 2.98g, 10℃ で 2.035g と算出されるので, A は 20℃ では析出せず, 10℃ では析出している。

20℃まで温度を下げたときに、硝酸カリウムが z [g]析出したとすると、この時点で20℃の硝酸カリウム飽和水溶液になっているから、次の関係が成り立つ。

$$\text{溶質} : \text{溶媒} = 31.6 : 100 = (54.5 - z) : 50$$

$$\therefore z = 38.7 \text{ [g]}$$

II

問1 混合物を溶解した液から、溶解度の差を利用して、溶解度の小さい物質を結晶として析出させて精製する方法を再結晶という。

問2 60℃の水 100 g に溶解する硫酸銅(II)無水物 CuSO_4 (式量 160)の質量を a [g]とすると

$$\text{溶質} : \text{溶媒} = 60 : 180 = a : 100$$

$$\therefore a = \frac{100}{3} = 33.3 \text{ [g]}$$

したがって、溶解度曲線より、溶解度がおよそ 33.3g/水 100g を示す温度はおよそ 49℃なので、この温度まで冷却すると結晶が析出しはじめる(ちなみに、結晶は硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (式量 250))。

問3 溶解度曲線より、60℃の溶解度はおよそ 40.0g/水 100 g を示しているの、蒸発させる水を b [g]とすると、析出したときは60℃の飽和溶液になっているから

$$\text{溶質} : \text{溶媒} = 40.0 : 100 = 60 : (180 - b)$$

$$\therefore b = 30 \text{ [g]}$$

問4 溶解度曲線より、30℃の溶解度はおよそ 24.0g/水 100g を示しているの、析出する硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を c [g]とすると、このときは30℃の飽和溶液になっているから

$$\text{溶質} : \text{溶液} = 24.0 : 124.0 = \left(60 - \frac{160}{250}c\right) : (180 + 60 - 30 - c)$$

$$\therefore c = 43.3 \text{ [g]}$$

問5 硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が 50g 析出したときについて、問4と同様に立式する。硫酸銅(II) CuSO_4 の溶解度を d [g/水 100g]とすると

$$\text{溶質} : \text{溶液} = d : (100 + d) = \left(60 - \frac{160}{250} \times 50\right) : (180 + 60 - 30 - 50)$$

$$\therefore d = 21.2 \text{ [g/水 100g]}$$

溶解度曲線より、溶解度が 21.1g/水 100g を示すのは、およそ 23℃である。

【2】

解答

- 問1 $1.5 \times 10^3 \text{Pa}$
 問2 4.0mg
 問3 10cm

解説

問1 水溶液側におもりをのせることでU字管に入れた両液の液面の高さが等しくなっていることより、おもり77gによる圧力が、この水溶液の浸透圧に等しい。

おもり77gと同質量の水銀の体積は $\frac{77}{13.5} \text{cm}^3$ であるから、おもりの代わりに水銀を用いると、U字管内における水銀の高さは、断面積が 5.0cm^2 より

$$\frac{\frac{77}{13.5}}{5.0} = 1.14 [\text{cm}] = 11.4 [\text{mm}]$$

よって、おもり77gによる圧力(=浸透圧)は11.4mmHgであり、これをPaに換算すると

$$\frac{11.4}{760} \times 1.0 \times 10^5 = 1.5 \times 10^3 [\text{Pa}]$$

問2 ブドウ糖(分子量180.0)を $x[\text{g}]$ 、尿素(分子量60.0)を $y[\text{g}]$ とすると

$$x + y = 4.5 \times 10^{-3} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

また、ファントホッフの式より

$$\pi V = nRT \dots\dots\dots \textcircled{*}$$

(π : 浸透圧[Pa], V : 体積[L], n : 物質質量[mol], R : 気体定数[Pa·L/(K·mol)], T : 温度[K])

$$1.5 \times 10^3 \times \frac{50}{1000} = \left(\frac{x}{180.0} + \frac{y}{60.0} \right) \times 8.3 \times 10^3 \times 300$$

$$\therefore x + 3y = \frac{9}{1660} \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

①, ②式より

$$x = 4.039 \times 10^{-3} [\text{g}] = 4.039 [\text{mg}]$$

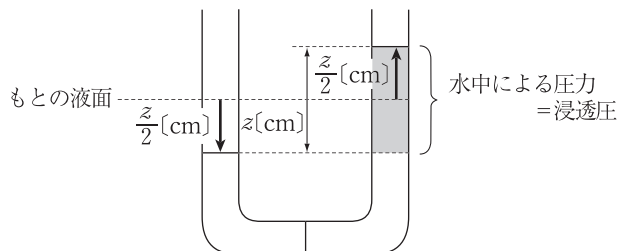
$$y = 4.61 \times 10^{-4} [\text{g}] = 0.461 [\text{mg}]$$

問3 おもりを取り除いた前後で、溶質の物質質量、温度は変わらないので、ファントホッフの式(*)において、 nRT の値は変化しない。したがって、おもりを取る前の水溶液の浸透圧 $\pi[\text{Pa}]$ と体積 $V[\text{L}]$ 、おもりを取った後の水溶液の浸透圧 $\pi'[\text{Pa}]$ と体積 $V'[\text{L}]$ について次式が成立する。

$$\pi V = \pi' V' \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

すでに、 $\pi = 1.5 \times 10^3 [\text{Pa}]$, $V = \frac{50}{1000} [\text{L}]$ とわかっているのだから、あとは π' と V' を求めればよい。

π' は、下図のように液面差 z [cm] の水柱による圧力に等しい。



液面差 z [cm] の水柱の質量は

$$\begin{aligned} (\text{質量}) &= (\text{水溶液の体積}) \times (\text{水溶液の密度}) = (\text{液面差}) \times (\text{断面積}) \times (\text{水溶液の密度}) \\ &= z \times 5.0 \times 1.0 = 5.0z \text{ [g]} \end{aligned}$$

水柱 $5.0z$ [g] と同質量の水銀の体積は $\frac{5.0z}{13.5}$ [cm³] であるから、水柱の代わりに水銀柱を用いると、U字管内における水銀の高さは

$$\frac{5.0z}{13.5} = \frac{z}{13.5} \text{ [cm]} = \frac{10z}{13.5} \text{ [mm]}$$

よって、水柱による圧力 (= 浸透圧) は $\frac{10z}{13.5}$ mmHg であり、これを Pa に換算すると

$$\pi' = \frac{10z}{13.5} \times \frac{1}{760} \times 1.0 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

また、おもりを取り除いた後の溶液の体積 V' は

$$V' = \frac{50 + \frac{z}{2} \times 5.0}{1000} \text{ [L]}$$

③式に各値を代入すると

$$1.5 \times 10^3 \times \frac{50}{1000} = \left(\frac{10z}{13.5} \times \frac{1}{760} \times 1.0 \times 10^5 \right) \times \frac{50 + \frac{z}{2} \times 5.0}{1000}$$

$$\therefore z^2 + 20z - 308 = 0$$

これを解くと、 $z > 0$ より

$$z = -10 + \sqrt{100 + 308} = -10 + \sqrt{408} = -10 + 20.2 = 10.2 \text{ [cm]}$$

【3】

解答

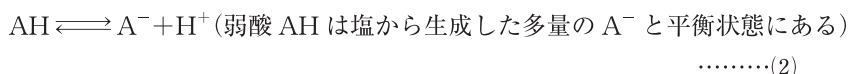
問1 ア；左 イ；減少 ウ； A^- エ；左 オ；右
 カ； K キ；10 ク；0.10

問2 4.8

問3 a) 0.025mol/L b) 7.1

解説

問1 弱酸(AH)と弱酸と強塩基の塩(AB)の両者を加えた水溶液中では次の反応が起きている。



ア、イ 弱酸 AH のみの水溶液に AB を加えると、 A^- が増えることになるので、共通イオン効果(= ルシャトリエの原理)より、(2)式の平衡は左へ移動して、 H^+ が減少する。

ウ～オ 緩衝溶液としての性質を示すのは、AH と A^- の両方が多量に存在するからである。

緩衝溶液に酸(H^+)を加えると、加えられた H^+ は水溶液中に多量にある A^- と反応する(つまり、(2)式の平衡は左に移動する)ので、 H^+ はほとんど増えない。なお、もし、 A^- の量が少なければ、平衡移動は少ししか起こらず、 H^+ がかなり増えてしまうことになる。

また、緩衝溶液に塩基(OH^-)を加えると、中和反応($H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$)により H^+ が消費されるが、AH はたくさんあるので、(2)式の反応は右へ平衡移動し、結果として H^+ はほとんど減らない。

カ
$$K = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \dots\dots(3)$$

酸の濃度 $[AH]$ と塩の濃度 $[A^-]$ が等しくなる、つまり $[AH] = [A^-]$ が成立するのは、 $[H^+] = K$ のときである。

キ、ク
$$pH = -\log_{10}K + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} \dots\dots(4)$$

pH が $-\log_{10}K$ より 1 だけ大きいということは、(4)式より

$$\log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{[A^-]}{[AH]} = 10^1 = 10 \quad \therefore \quad \frac{\text{塩濃度}}{\text{酸濃度}} = 10$$

また、pH が $-\log_{10}K$ より 1 だけ小さいということは、(4)式より

$$\log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} = -1 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{-1} = 0.10 \quad \therefore \quad \frac{\text{塩濃度}}{\text{酸濃度}} = 0.10$$

問2 用意された酢酸、および加えた水酸化ナトリウムの物質量は

$$CH_3COOH ; 0.10 \times \frac{10}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

$$NaOH ; 0.10 \times \frac{5.0}{1000} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

よって、量的関係は以下のように表される。

	CH ₃ COOH	+	NaOH	→	CH ₃ COONa	+	H ₂ O	
反応前	1.0×10 ⁻³		5.0×10 ⁻⁴					
変化量	-5.0×10 ⁻⁴		-5.0×10 ⁻⁴		+5.0×10 ⁻⁴		+5.0×10 ⁻⁴	
滴下後	5.0×10 ⁻⁴		0		5.0×10 ⁻⁴		5.0×10 ⁻⁴	[mol]

つまり，混合後の水溶液には，CH₃COOHとCH₃COO⁻が等質量ずつ含まれているので，[CH₃COOH]=[CH₃COO⁻]の緩衝溶液である。

[CH₃COOH]は(4)式の[AH]に，[CH₃COO⁻]は(4)式の[A⁻]に相当する。また，酢酸の解離定数Kは1.75×10⁻⁵である。これらを(4)式に適用すると

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}K + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} = -\log_{10}(1.75 \times 10^{-5}) + \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= -\log_{10}(1.75 \times 10^{-5}) + 0 = -\log_{10}(7 \times 2^{-2} \times 10^{-5}) = -\log_{10}7 + 2\log_{10}2 + 5 = 4.75 \end{aligned}$$

問3 a) 炭酸H₂CO₃の第1電離は以下のように表される。



この電離定数Kは，化学平衡の法則より以下のように表される。

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \dots\dots\dots(6)$$

[H₂CO₃]=0.00125 [mol/L]， -log₁₀K=6.10 (K=10^{-6.10})， pH=7.40 ([H⁺]=10^{-7.40})であるから，これらを(6)式に代入すると

$$10^{-6.10} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times 10^{-7.40}}{0.00125} \quad \therefore [\text{HCO}_3^-] = 0.0250 \text{ [mol/L]}$$

b) 緩衝作用が完全に進行すると仮定すると，(5)式の平衡移動により，加えられた0.001mol/LのH⁺はすべてHCO₃⁻と反応するので，水溶液の体積変化を無視して考えると，H₂CO₃の濃度は0.001mol/L増加し，HCO₃⁻の濃度は0.001mol/L減少する。しかし，実際には加えられたH⁺のうちのごくわずかはH⁺のまま残るので，この残ったH⁺の濃度をx[mol/L]とすると，H⁺を加えたことによる濃度の変化は

	H ₂ CO ₃	⇌	HCO ₃ ⁻	+	H ⁺	
緩衝作用が完全に起こる場合	+0.001		-0.001		0	
実際に起こる緩衝作用	+(0.001-x)		-(0.001-x)		-(0.001-x)	[mol/L]

緩衝溶液であるから，xは0.001に比べて極めて小さい数である。そこで，0.001-x≒0.001と近似すると(注：x≒0の近似は行ってはならない。xの値を四捨五入して0になることはあり得ないからである。0.001-xの値は四捨五入すれば0.001になるから，上の近似が可能なのである)，緩衝作用後の[H₂CO₃]と[HCO₃⁻]は

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0.00125 + 0.001 = 0.00225 \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.0250 - 0.001 = 0.024 \text{ [mol/L]}$$

[H₂CO₃]は(4)式の[AH]に，[HCO₃⁻]は(4)式の[A⁻]に相当する。また，-log₁₀K=6.10である。これらを(4)式に適用すると

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}K + \log_{10} \frac{[A^-]}{[AH]} = 6.10 + \log_{10} \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 6.10 + \log_{10} \frac{0.024}{0.00225} \\ &= 6.10 + \log_{10}(2^5 \times 3^{-1}) = 6.10 + 5\log_{10}2 - \log_{10}3 = 7.12 \end{aligned}$$

添削課題

解答

問1 $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

問2 (1) $c(1-a)$ (2) ca (3) ca (4) $\sqrt{cK_b}$ (5) $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}K_b$

(6) $\frac{[\text{NH}_4^+][\text{H}^+][\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]}$ (7) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ (8) $[\text{NH}_3]$

(9) $\sqrt{\frac{K_b \times K_w}{[\text{NH}_4^+]}}$

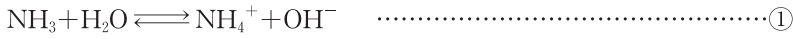
(ア) 1.4×10^{-3} (イ) 11 (ウ) 1.0 (エ) 2.0×10^{-5} (オ) 9.3

(カ) 2.0×10^{-9} (キ) 5.3 (ク) 3.3×10^{-2} (ケ) 1.5

解説

・(a)の溶液

アンモニアの電離平衡の様子、および電離定数 K_b は①式、②式で表される。



$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]}$

$K_b = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^{-5} [\text{mol/L}] \dots\dots\dots \text{②}$

※ $[\text{H}_2\text{O}]$ の値は他に比べて大きく、また、ほとんど変化しないので定数とみなす

アンモニア水の濃度を c [mol/L]、電離度を a とすると、電離平衡前後の量的関係は以下のように表される。

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-	
平衡前	c							
変化量	$-ca$				$+ca$		$+ca$	
平衡後	$c(1-a)$				ca		ca	[mol/L]

したがって、次の③、④、⑤式が得られる。

$[\text{NH}_3] = c(1-a) [\text{mol/L}] \dots\dots\dots \text{③}$

$[\text{NH}_4^+] = ca [\text{mol/L}] \dots\dots\dots \text{④}$

$[\text{OH}^-] = ca [\text{mol/L}] \dots\dots\dots \text{⑤}$

③～⑤式を②式に代入すると

$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(ca)^2}{c(1-a)} = \frac{ca^2}{1-a} \dots\dots\dots \text{⑥}$

電離度が1に比べて極めて小さい場合、 $1-a \approx 1$ とすることができる。したがって、電離定数は近似的に以下のように表される。

$K_b = ca^2 \quad \therefore a = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \dots\dots\dots \text{⑦}$

⑤式, ⑦式より

$$[\text{OH}^-] = c\alpha = c\sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.10 \times 2.0 \times 10^{-5}} = \sqrt{2.0 \times 10^{-6}} = \sqrt{2.0} \times 10^{-3}$$
$$= 1.4 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

水のイオン積を用いて $[\text{H}^+]$ と pH を求めると

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{\sqrt{2.0} \times 10^{-3}} = 2^{-\frac{1}{2}} \times 10^{-11} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2^{-\frac{1}{2}} \times 10^{-11}) = \frac{1}{2} \log_{10} 2 + 11 = \frac{1}{2} \times 0.30 + 11 = 11.15$$

・(b)の溶液

用意された NH_3 , および滴下した HCl の物質量は

$$\text{NH}_3 : 0.10 \times \frac{20.0}{1000} = 2.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

$$\text{HCl} : 0.10 \times \frac{10.0}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

よって, 量的関係は以下のように表される。

	NH_3	+	HCl	\longrightarrow	NH_4Cl	
反応前	2.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}			
変化量	-1.0×10^{-3}		-1.0×10^{-3}		$+1.0 \times 10^{-3}$	
滴下後	1.0×10^{-3}		0		1.0×10^{-3}	[mol]

(b)の溶液には, NH_3 と NH_4^+ が等物質量ずつ含まれているので, $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$ である。

②式を利用すると

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \times K_b = K_b = 2.0 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

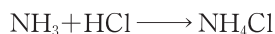
水のイオン積を用いて $[\text{H}^+]$ と pH を求めると

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-5}} = 2^{-1} \times 10^{-9} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2^{-1} \times 10^{-9}) = \log_{10} 2 + 9 = 0.30 + 9 = 9.3$$

・(c)の溶液

同濃度のアンモニア水と塩酸を同体積ずつ混合しているので, この反応液はちょうど中和しており, 塩化アンモニウム水溶液となっている。



塩化アンモニウムの物質量は, アンモニア水 20.0mL 中のアンモニアの物質量に等しい。

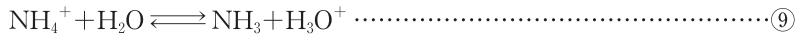
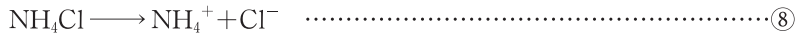
$$0.10 \times \frac{20.0}{1000} \times 1 = 2.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

反応液の体積は 40.0mL (=20.0+20.0) であるから, 塩化アンモニウム水溶液の濃度は

$$2.0 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{40.0} = 5.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

次に, $[\text{OH}^-]$ と pH を求める。塩化アンモニウムは完全電離して, NH_4^+ が生成する。

そして、 NH_4^+ の一部は加水分解する。



NH_4Cl 水溶液中では、 H_2O の電離($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$)により生じる H^+ は、 $\textcircled{9}$ 式の反応により生じる H^+ (H_3O^+)に比べると極小であるので、 $\textcircled{9}$ 式より

$$[\text{NH}_3] = [\text{H}^+]([\text{H}_3\text{O}^+]) \dots\dots\dots \textcircled{10}$$

また、アンモニアの電離定数と水のイオン積の積は

$$K_b \times K_w = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \times [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{H}^+][\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]} \dots\dots \textcircled{11}$$

$\textcircled{10}$ 、 $\textcircled{11}$ 式、および $[\text{OH}^-] > 0$ より

$$K_b \times K_w = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{H}^+][\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]} = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]^2$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_b \times K_w}{[\text{NH}_4^+]}} \dots\dots\dots \textcircled{12}$$

ところで、水溶液中の NH_4Cl は完全電離し($\textcircled{8}$ 式)、電離で生じた NH_4^+ のうち、 $\textcircled{9}$ 式のように加水分解する割合は極小であることから、 $[\text{NH}_4^+] \gg [\text{NH}_3]$ とみなすことができる。よって、水溶液中の $[\text{NH}_4^+]$ は、先に求めた塩化アンモニウムの濃度に等しいとしてよく、 $[\text{NH}_4^+] \doteq 5.0 \times 10^{-2}$ [mol/L]である。また、 $K_b = 2.0 \times 10^{-5}$ [mol/L]、 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ [mol²/L²]であるから、これらを $\textcircled{12}$ 式に代入する。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_b \times K_w}{[\text{NH}_4^+]}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-14}}{5.0 \times 10^{-2}}} = \sqrt{4.0 \times 10^{-18}} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ [mol/L]}$$

水のイオン積を用いて $[\text{H}^+]$ とpHを求めると

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-9}} = 2^{-1} \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2^{-1} \times 10^{-5}) = \log_{10}2 + 5 = 0.30 + 5 = 5.3$$

・(d)の溶液

用意された NH_3 、および滴下した HCl の物質量は

$$\text{NH}_3 : 2.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

$$\text{HCl} : 0.10 \times \frac{40.0}{1000} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

よって、量的関係は以下のように表される。

	NH_3	+	HCl	\longrightarrow	NH_4Cl	
反応前	2.0×10^{-3}		4.0×10^{-3}			
変化量	-2.0×10^{-3}		-2.0×10^{-3}		$+2.0 \times 10^{-3}$	
滴下後	0		2.0×10^{-3}		2.0×10^{-3}	[mol]

反応液の体積は60.0mL(=20.0+40.0)であるから、中和されずに残っている H^+ の濃度は

$$[\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{60.0} = 3^{-1} \times 10^{-1} = 3.3 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(3^{-1} \times 10^{-1}) = \log_{10}3 + 1 = 0.48 + 1 = 1.48$$



会員番号	
------	--

氏名	
----	--