

このスライドのPDFは、プリントに添付されたQRコードからご覧頂けます。

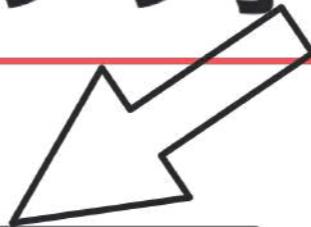
また、teruishun.comの東工大OPボタンからもご覧頂けます。

このスライドは十分に校正されていません(●ゞゞ)。不審な点があれば無視して、『学習の手引き』だけをご参照下さい。

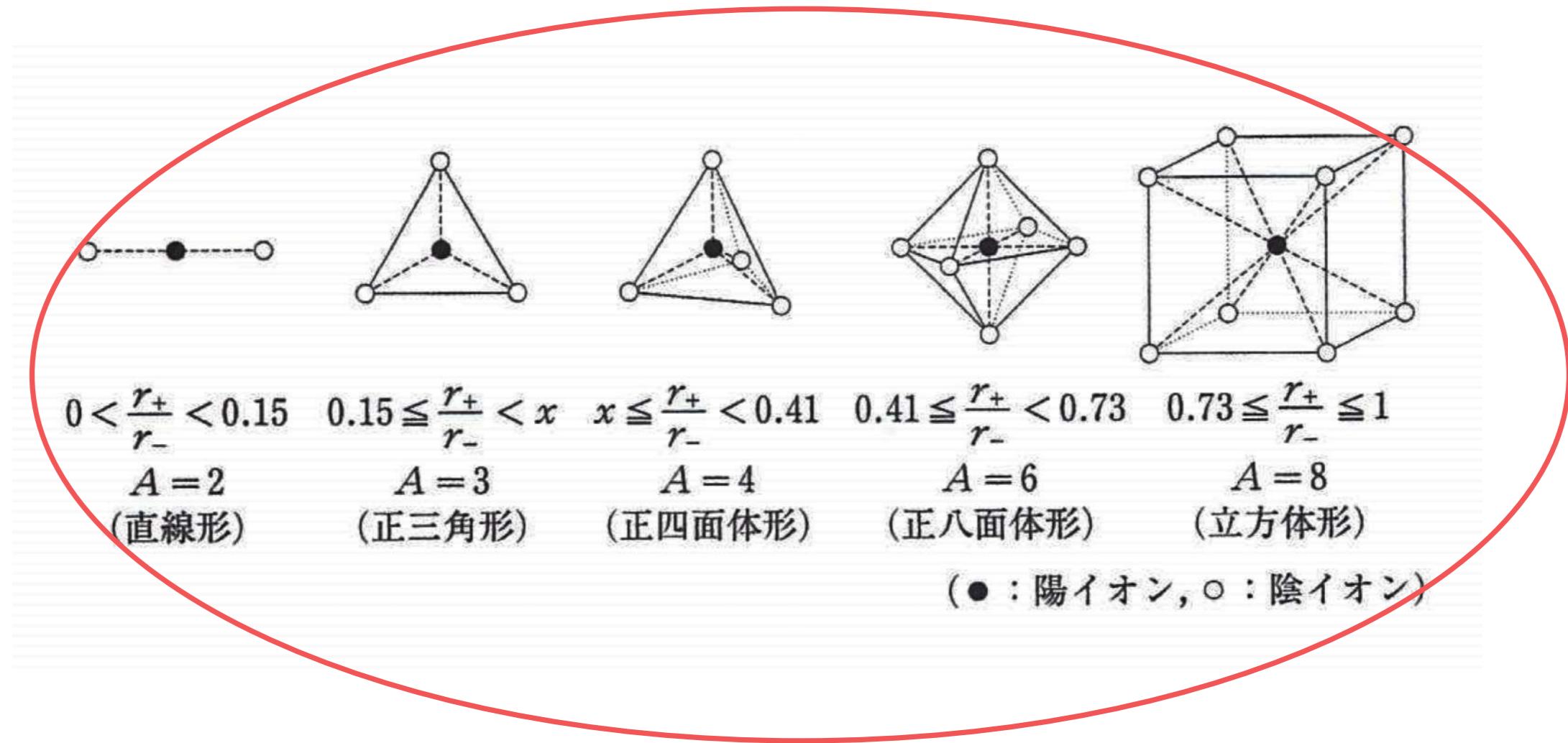
5

5

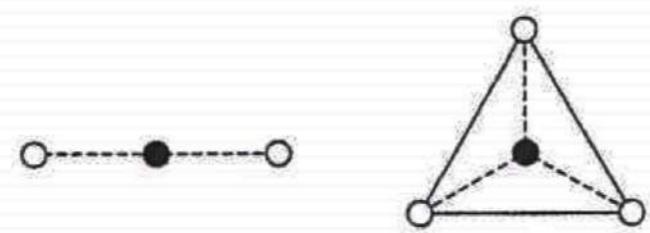
あらかじめの学習が功を奏する。



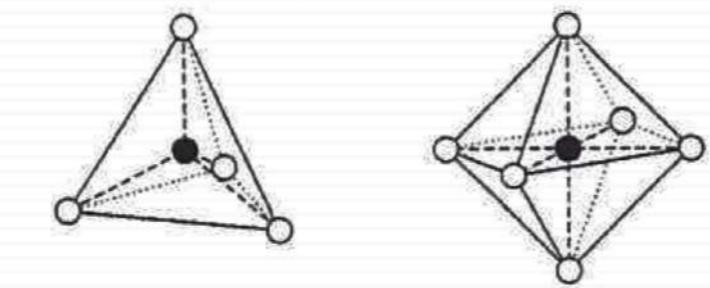
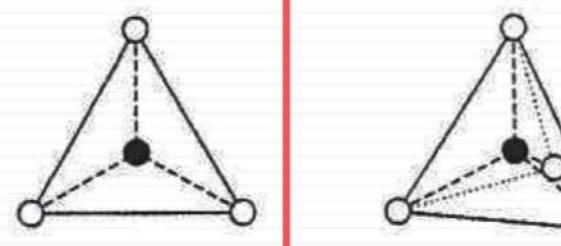
イオン結晶の成立条件



三次元



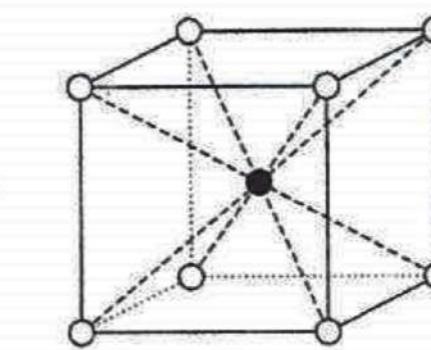
$0 < \frac{r_+}{r_-} < 0.15$ $0.15 \leq \frac{r_+}{r_-} < x$ $x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$ $0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$ $0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$
 $A = 2$
(直線形)



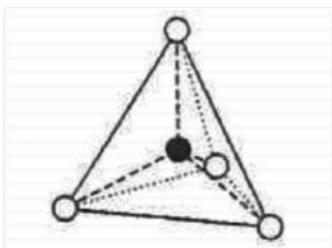
$A = 4$
(正四面体形)

$A = 6$
(正八面体形)

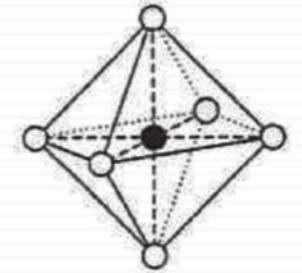
$A = 8$
(立方体形)



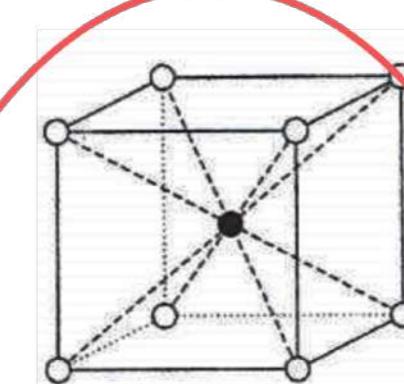
(● : 陽イオン, ○ : 陰イオン)



$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$
 $A = 4$
(正四面体形)

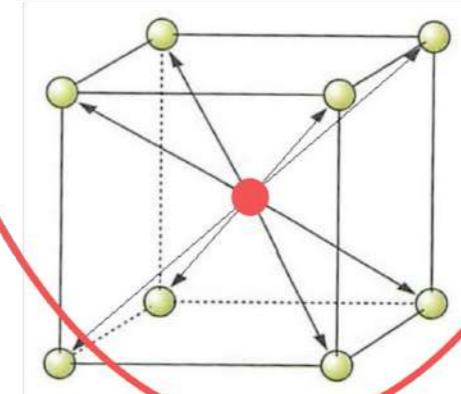


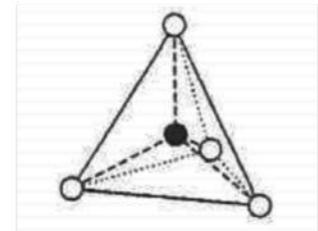
$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$
 $A = 6$
(正八面体形)



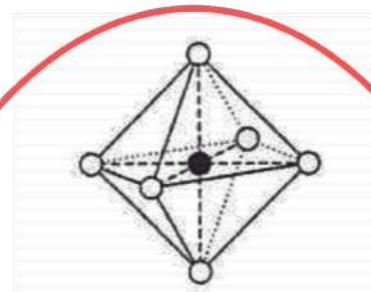
$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$
 $A = 8$
(立方体形)

**立方体の中心から
各頂点方向
8方向**

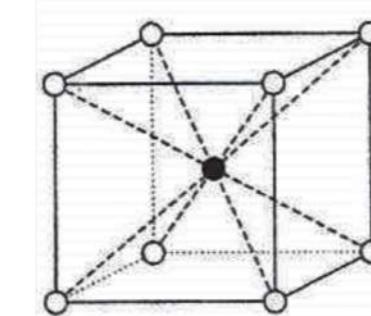




$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$
 $A = 4$
(正四面体形)

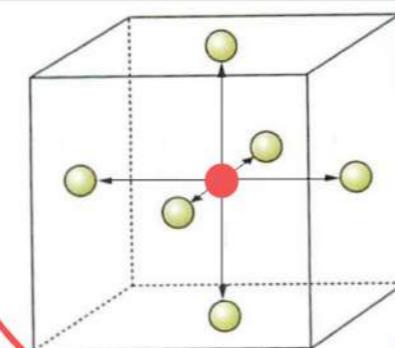


$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$
 $A = 6$
(正八面体形)

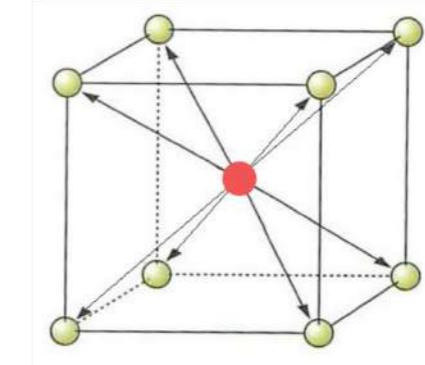


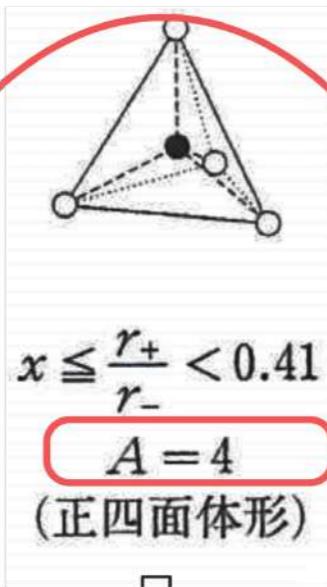
$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$
 $A = 8$
(立方体形)

立方体の中心から
各面の中心方向
6方向



立方体の中心から
各頂点方向
8方向

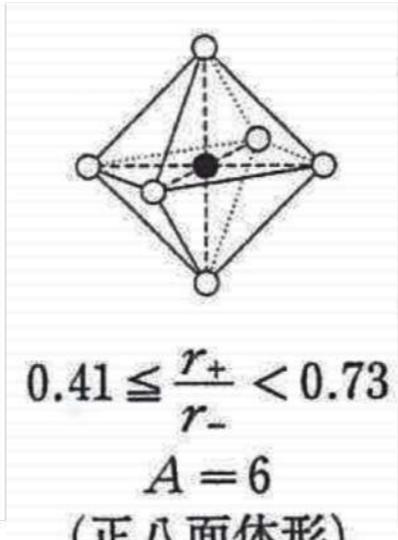




$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$

A = 4

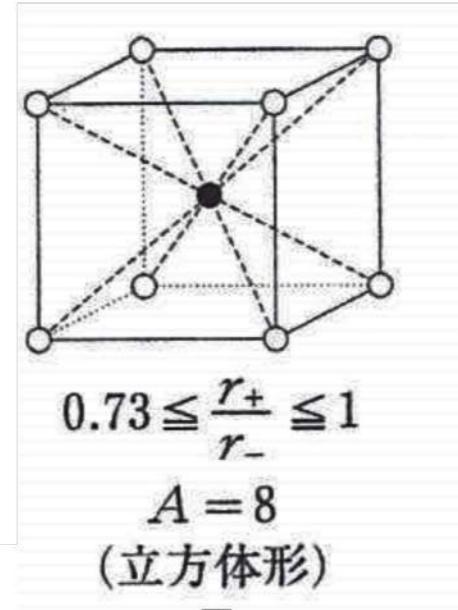
(正四面体形)



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$

A = 6

(正八面体形)

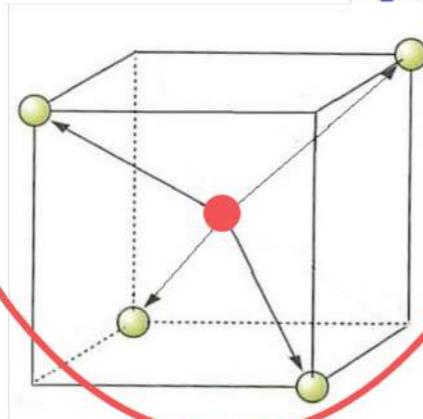


$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$

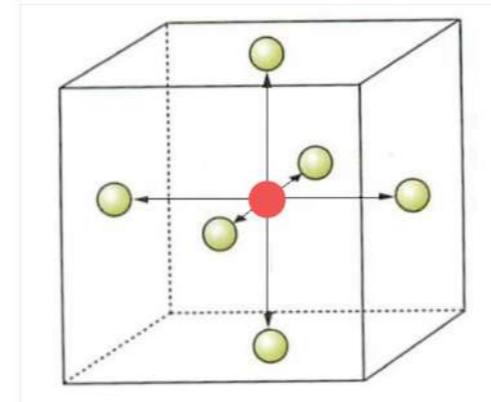
A = 8

(立方体形)

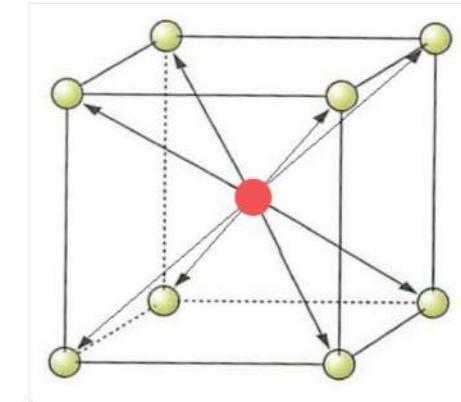
**立方体の中心から
各頂点方向 の半分！
4方向**

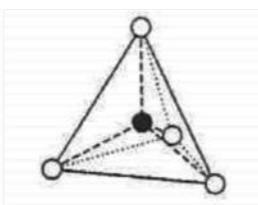


**立方体の中心から
各面の中心方向
6方向**



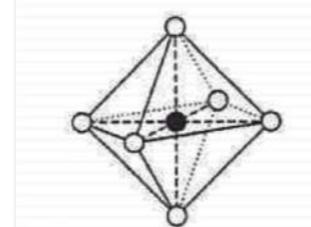
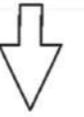
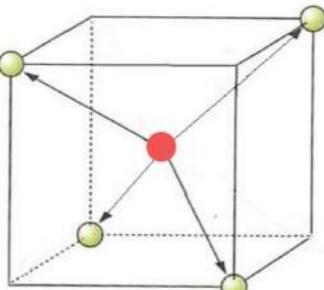
**立方体の中心から
各頂点方向
8方向**





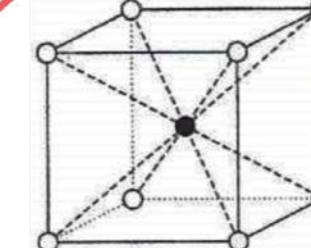
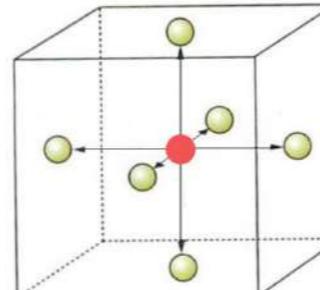
$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$

$$A = 4$$



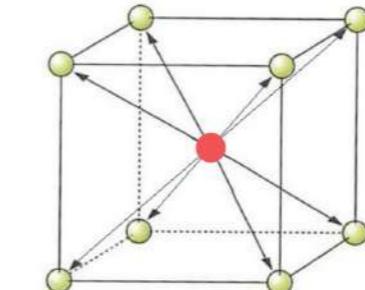
$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$

$$A = 6$$

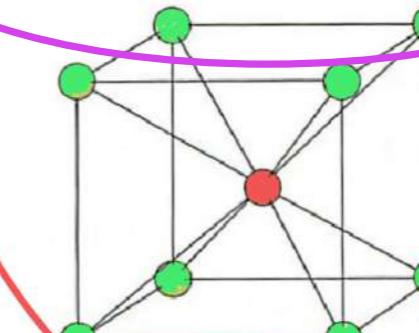


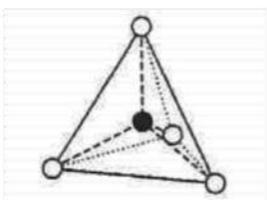
$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$

$$A = 8$$

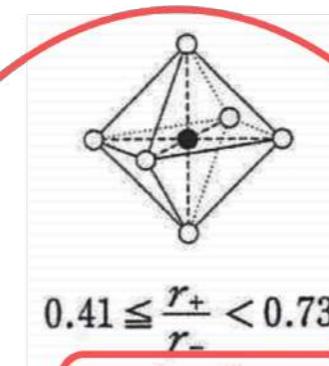


塩化セシウム CsCl 型

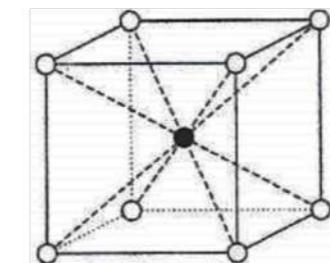




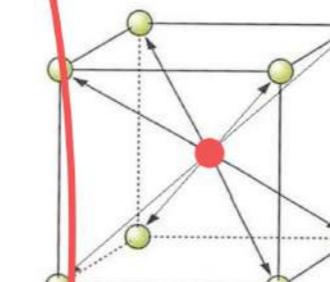
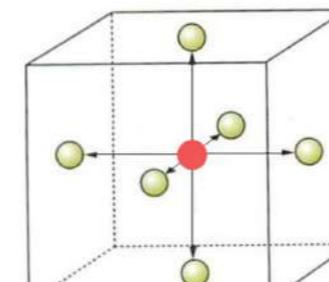
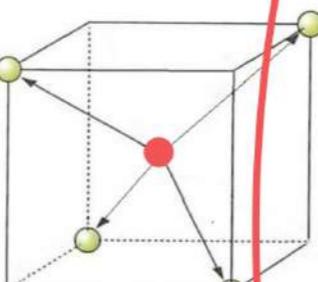
$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$
$$A = 4$$



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$
$$A = 6$$

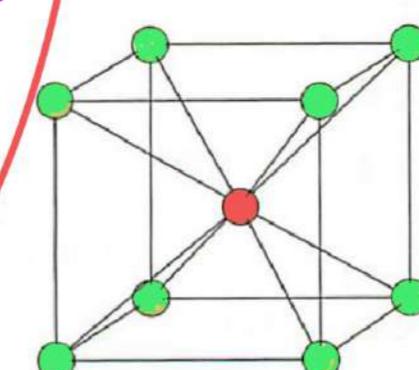
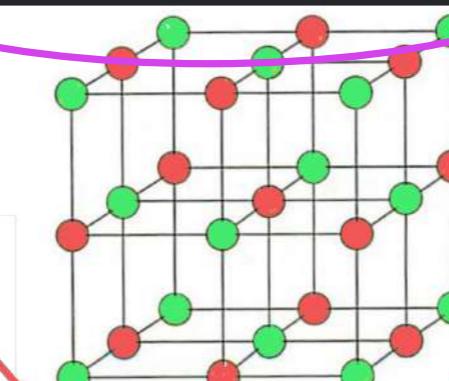


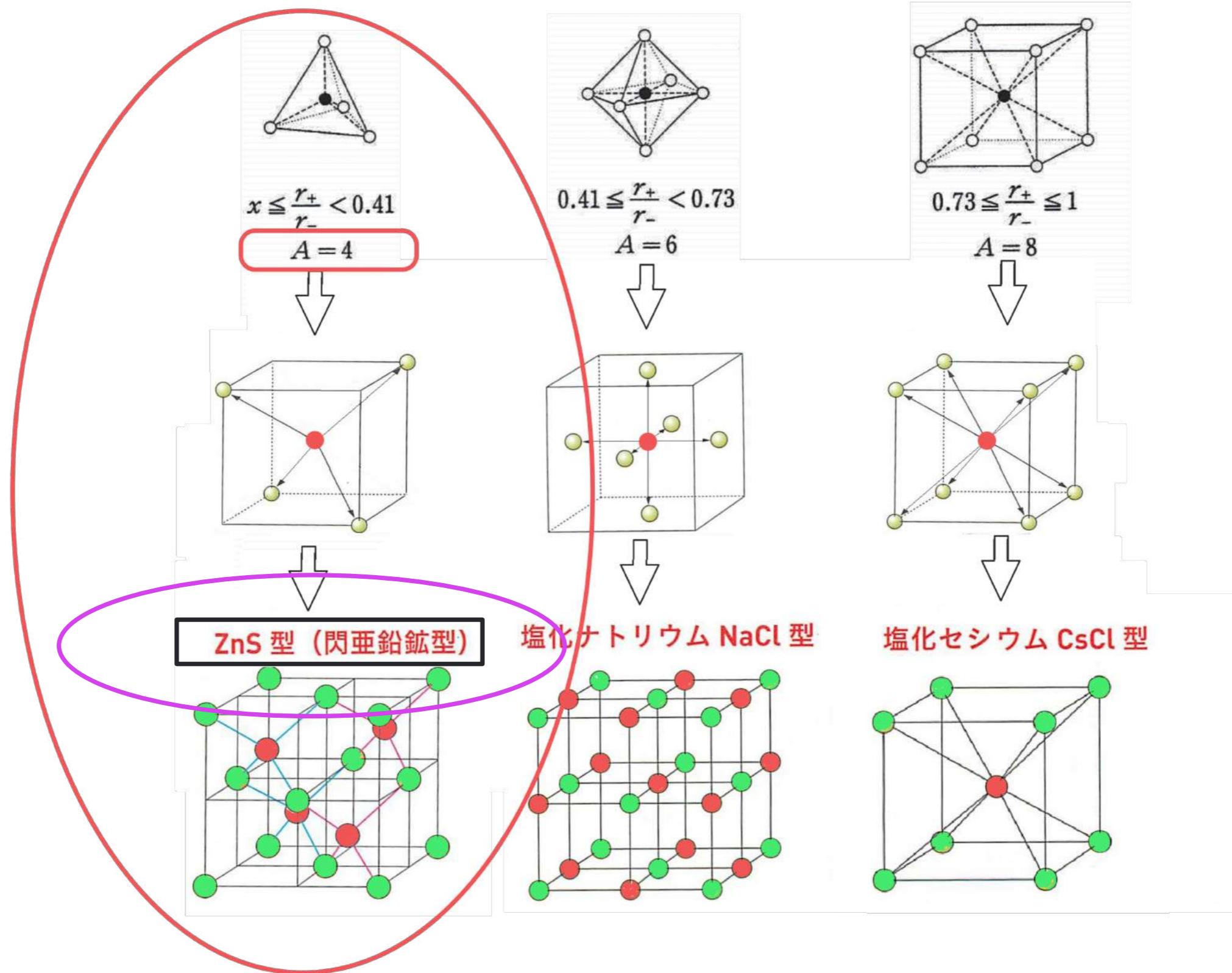
$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$
$$A = 8$$



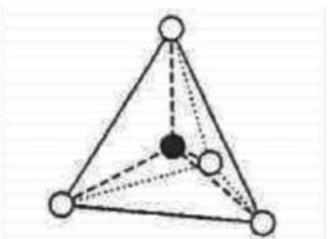
塩化ナトリウム NaCl 型

塩化セシウム CsCl 型



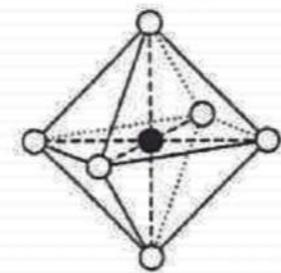


ZnS型(閃亜鉛鉱型)



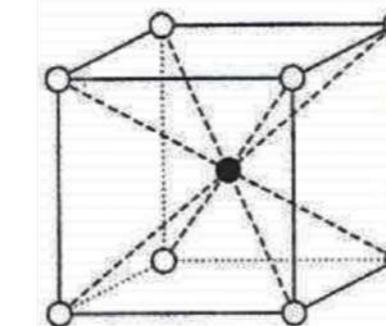
$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$
$$A = 4$$

塩化ナトリウム NaCl型



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$
$$A = 6$$

塩化セシウム CsCl型



$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$
$$A = 8$$

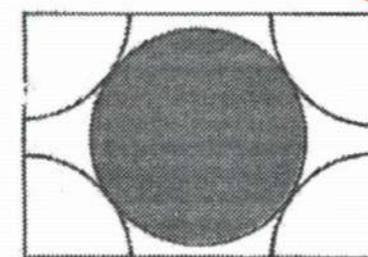
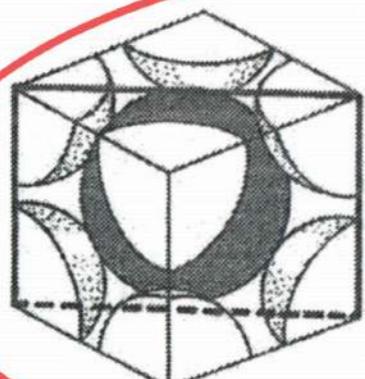
**CsCl型の
NaCl型の**

限界半径比は？

閃亜鉛鉱(ZnS)型の

CsCl型の限界半径比は？

CsCl型の粒子配列のながめ方の一例

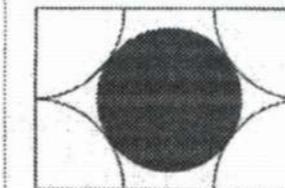


この面に注目

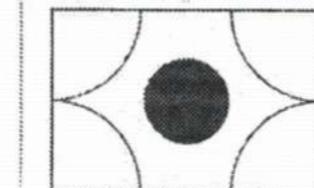
CsCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。陽イオンどうし(●), 陰イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですよね。



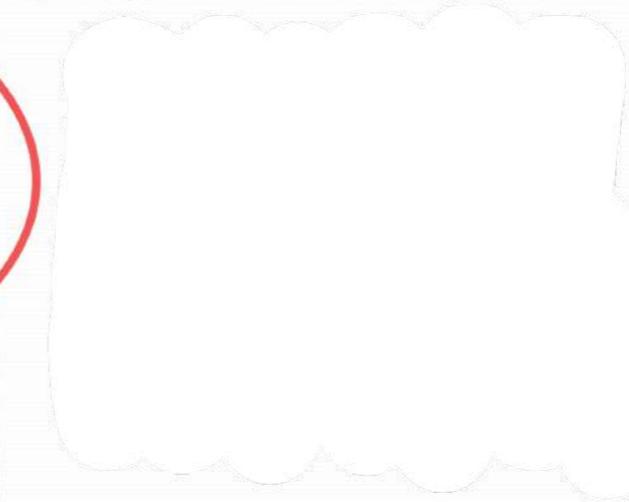
陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。しかし, 陰イオンどうし(○)も接している。この状態は安定な状態と不安定な状態の境界ですよね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが離れている。その一方で, 陰イオン(○)どうしは接している。この状態は不安定な状態ですよね。

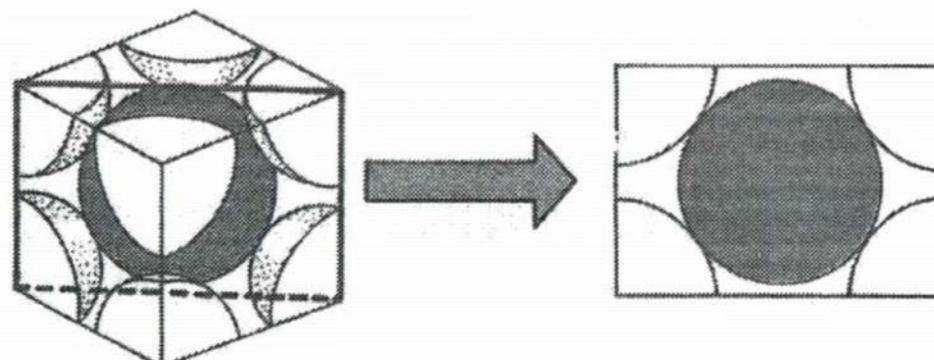
式の導入

補助線を引いて長さの比を検討してみよう。

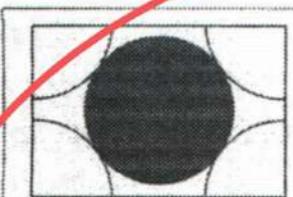


CsCl型の限界半径比は？

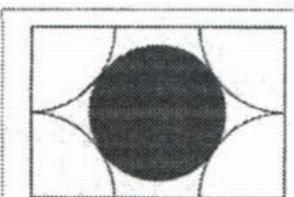
CsCl型の粒子配列のながめ方の一例



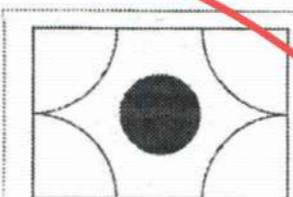
CsCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)とか接している。陽イオンどうし(●)、陰イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですよね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とか接している。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。この状態は安定な状態と不安定な状態の境界ですね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とか離れている。その一方で、陰イオン(○)どうしが接している。この状態は不安定な状態ですね。

安定

限界

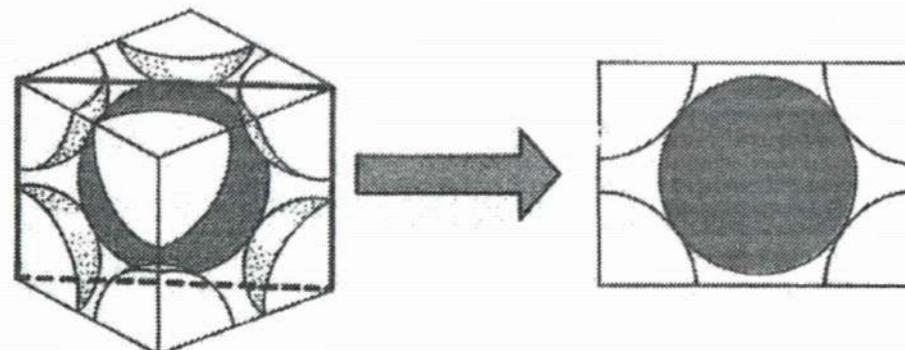
不安定

式の導入

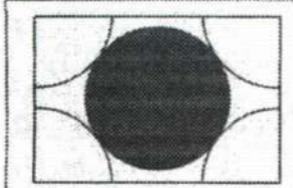
補助線を引いて長さの比を検討してみよう。

CsCl型の限界半径比は？

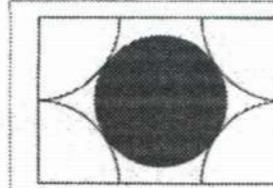
CsCl型の粒子配列のながめ方の一例



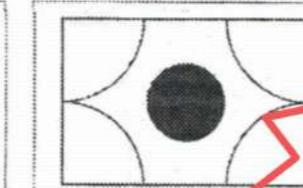
CsCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)が接している。陽イオンどうし(●), 陰イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですよね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)が接している。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。この状態は安定な状態と不安定な状態の境界ですね。

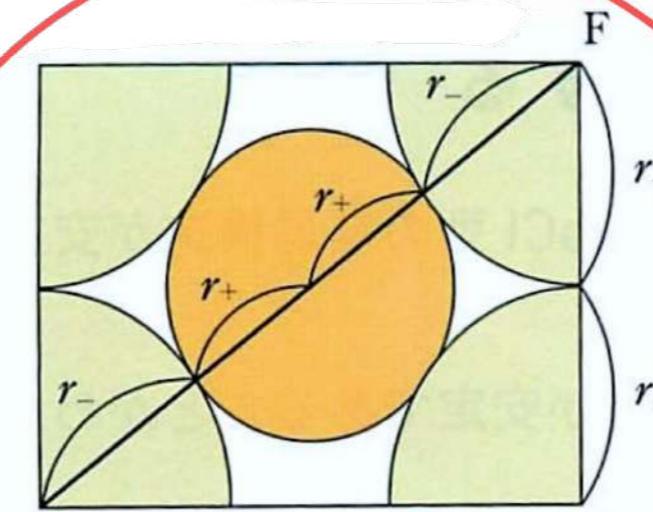


陽イオン(●)と陰イオン(○)が離れている。その一方で、陰イオン(○)どうしは接している。この状態は不安定な状態ですね。

限界

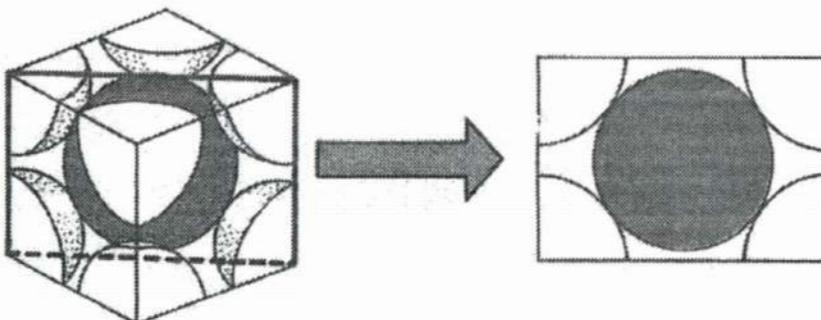
式の導入

補助線を引いて長さの比を検討してみよう。

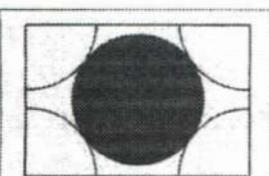


CsCl型の限界半径比は？

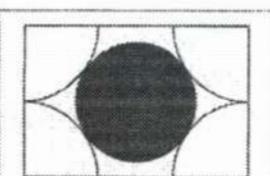
CsCl型の粒子配列のながめ方の一例



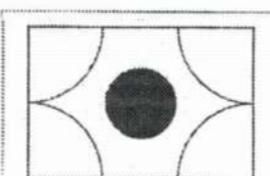
CsCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。陽イオンどうし(●)、陰イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですよね。



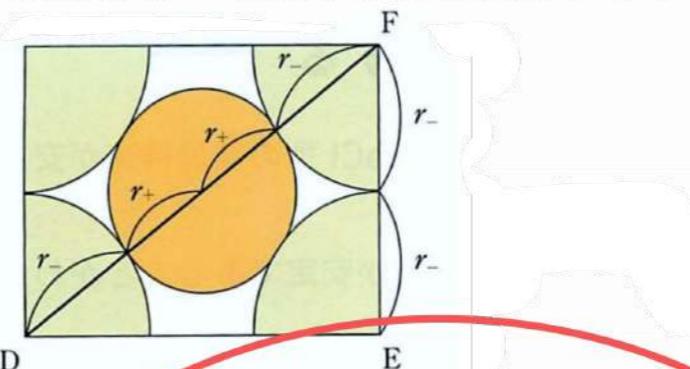
陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。その一方で、陽イオン(●)どうしが接している。この状態は不安定な状態ですね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが離れている。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。その一方で、陽イオン(●)どうしが接している。この状態は不安定な状態ですね。

式の導入

補助線を引いて長さの比を検討してみよう。



$$\frac{DF}{EF} = \frac{2r_+ + 2r_-}{2r_-}$$

$$\text{また, } \frac{DF}{EF} = \frac{\sqrt{3}}{1}$$

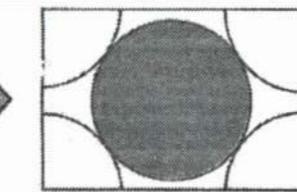
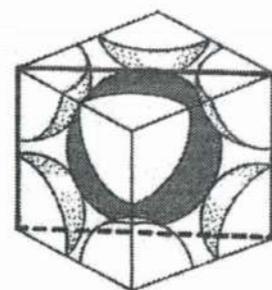
$$\frac{2r_+ + 2r_-}{2r_-} = \frac{\sqrt{3}}{1}$$

$$\text{より, } \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1$$

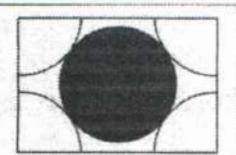
CsCl型の限界半径比

CsCl型の限界半径比は？

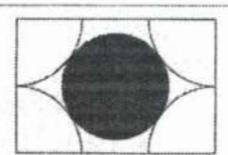
CsCl型の粒子配列のながめ方の一例



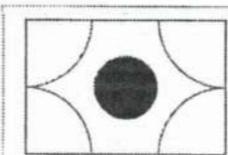
CsCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。陽イオンどうし(●), 隅イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですよね。



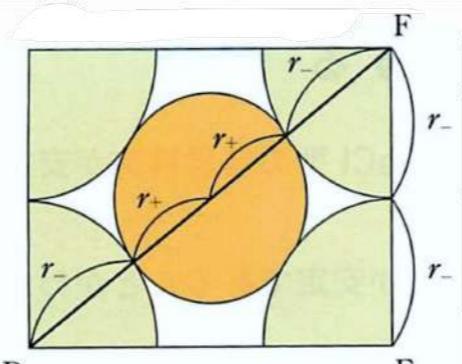
陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。しかし、隅イオンどうし(○)も接している。この状態は安定な状態と不安定な状態の境界ですね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが離れている。その一方で、隅イオン(○)どうしは接している。この状態は不安定な状態ですね。

式の導入

補助線を引いて長さの比を検討してみよう。



D E

$$\frac{DF}{EF} = \frac{2r_+ + 2r_-}{2r_-}$$

$$\text{また, } \frac{DF}{EF} = \frac{\sqrt{3}}{1}$$

$$\frac{2r_+ + 2r_-}{2r_-} = \frac{\sqrt{3}}{1}$$

$$\text{より, } \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1$$

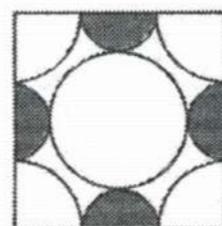
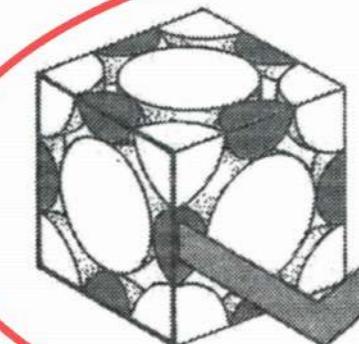
結論

CsCl型の成立範囲は

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{3} - 1$$

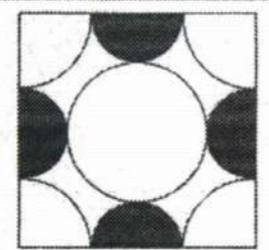
NaCl型の限界半径比は？

NaCl型の粒子配列のながめ方の一例

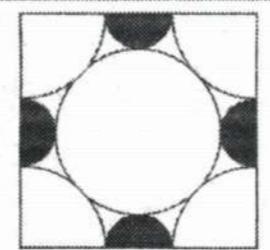


この面に注目

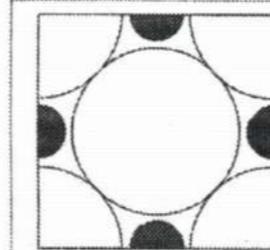
NaCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。陽イオンどうし(●)、陰イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですよね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。この状態は安定な状態と不安定な状態の境界ですね。



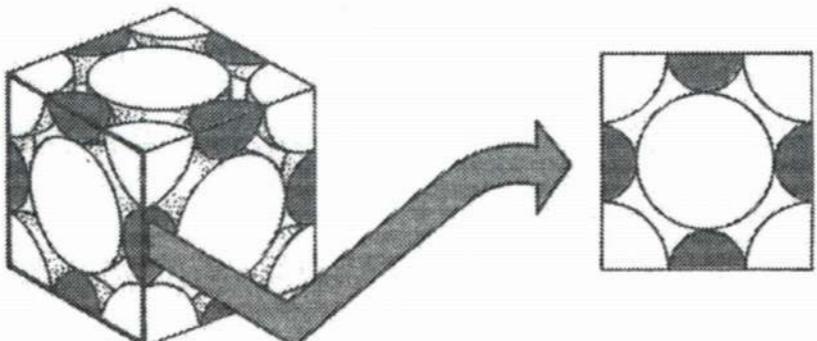
陽イオン(●)と陰イオン(○)とが離れている。その一方で、陰イオン(○)どうしは接している。この状態は不安定な状態ですね。

式の導入

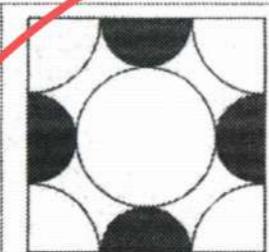
補助線を引いて長さの比を検討してみよう。

NaCl型の限界半径比は？

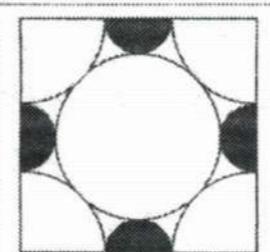
NaCl型の粒子配列のながめ方の一例



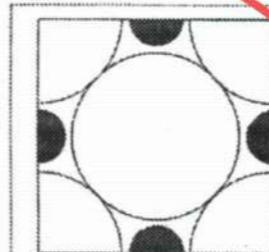
NaCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。陽イオンどうし(●)、陰イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですよね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。この状態は安定な状態と不安定な状態の境界ですね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが離れている。その一方で、陰イオン(○)どうしは接している。この状態は不安定な状態ですね。

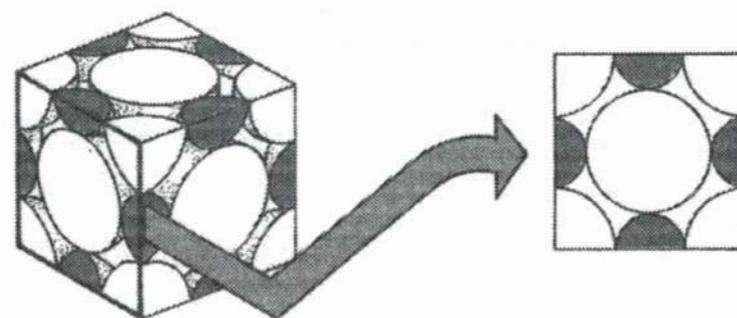
安定 限界 不安定

式の導入

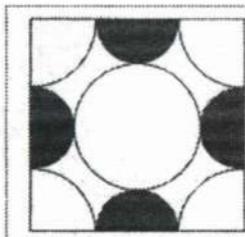
補助線を引いて長さの比を検討してみよう。

NaCl型の限界半径比は？

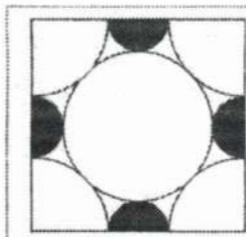
NaCl型の粒子配列のながめ方の一例



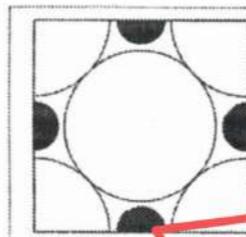
NaCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。陽イオンどうし(●)、陰イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とが接している。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。この状態は不安定な状態ですね。

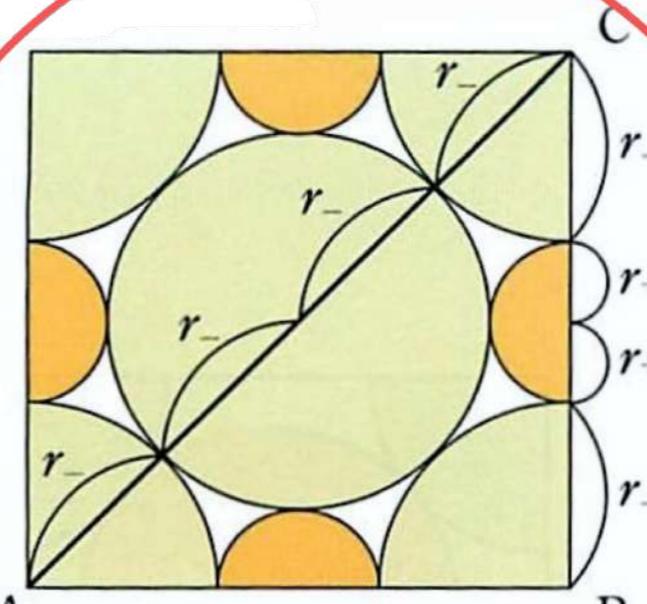


陽イオン(●)と陰イオン(○)とが離れている。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。この状態は不安定な状態ですね。

限界

式の導入

補助線を引いて長さの比を検討してみよう。



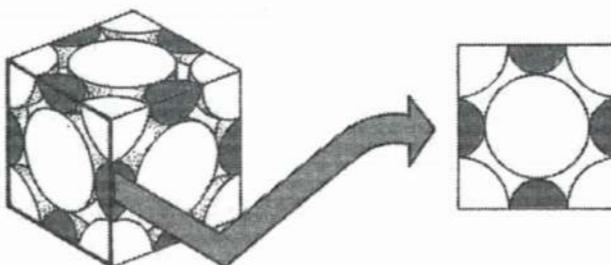
A

B

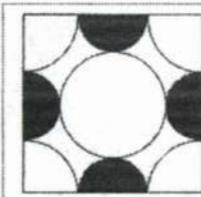
C

NaCl型の限界半径比は？

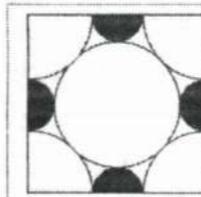
NaCl型の粒子配列のながめ方の一例



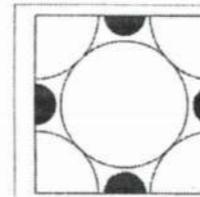
NaCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)とか接している。陽イオンどうし(●), 隅イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですよね。



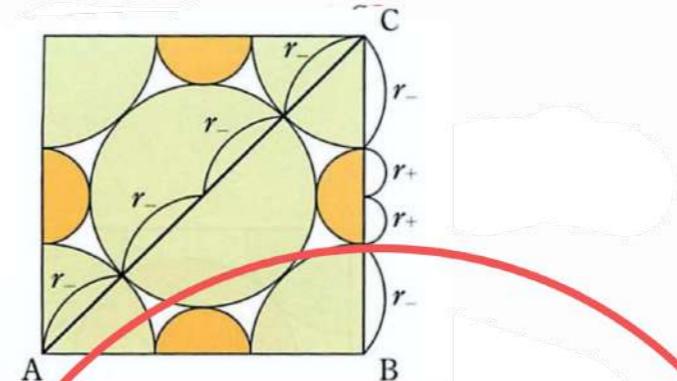
陽イオン(●)と陰イオン(○)とか接している。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。この状態は安定な状態と不安定な状態の境界ですよね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)とか離れている。その一方で、陰イオン(○)どうしは接している。この状態は不安定な状態ですね。

式の導入

補助線を引いて長さの比を検討してみよう。



$$\frac{BC}{AC} = \frac{2r_+ + 2r_-}{4r_-}$$

$$\text{また, } \frac{BC}{AC} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

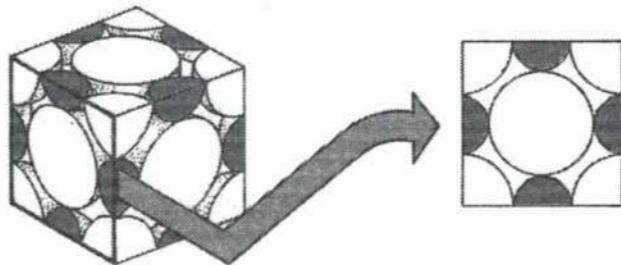
$$\frac{2r_+ + 2r_-}{4r_-} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{より, } \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1$$

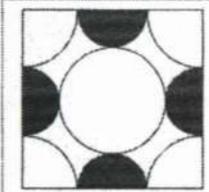
NaCl型の限界半径比

NaCl型の限界半径比は？

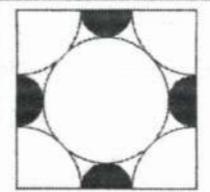
NaCl型の粒子配列のながめ方の一例



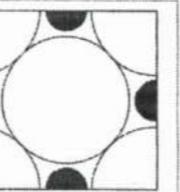
NaCl型の「限界半径比」について



陽イオン(●)と陰イオン(○)が接している。陽イオンどうし(●)、陰イオンどうし(○)は離れている。この状態は十分に安定した状態ですよね。

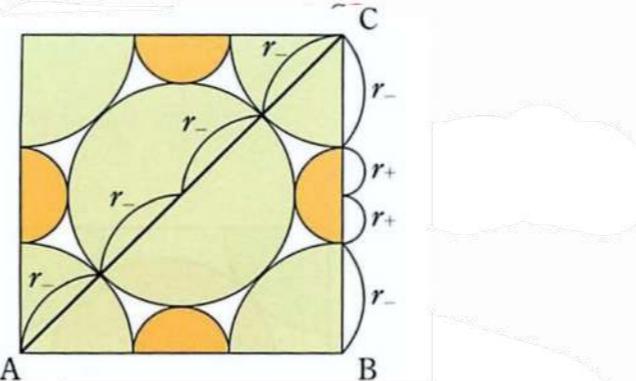


陽イオン(●)と陰イオン(○)が接している。しかし、陰イオンどうし(○)も接している。この状態は安定な状態と不安定な状態の境界ですね。



陽イオン(●)と陰イオン(○)が離れている。その一方で、陰イオン(○)どうしは接している。この状態は不安定な状態ですね。

式の導入
補助線を引いて長さの比を検討してみよう。



$$\frac{BC}{AC} = \frac{2r_+ + 2r_-}{4r_-}$$

$$\text{また, } \frac{BC}{AC} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\frac{2r_+ + 2r_-}{4r_-} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\text{より, } \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1$$

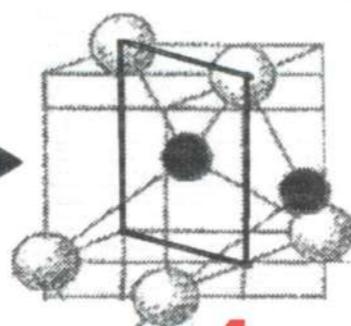
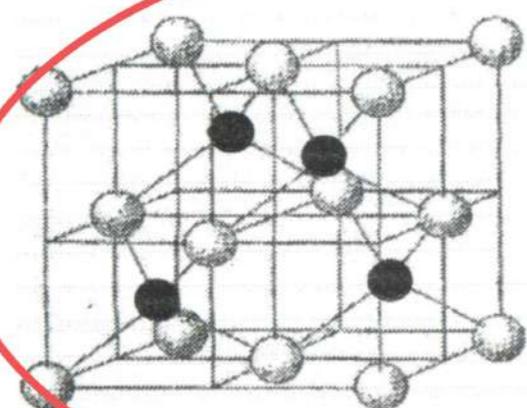
結論

NaCl型の成立範囲は

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \sqrt{2} - 1$$

次に閃亜鉛鉱(ZnS)型の配位数と限界半径比について考えてみよう。

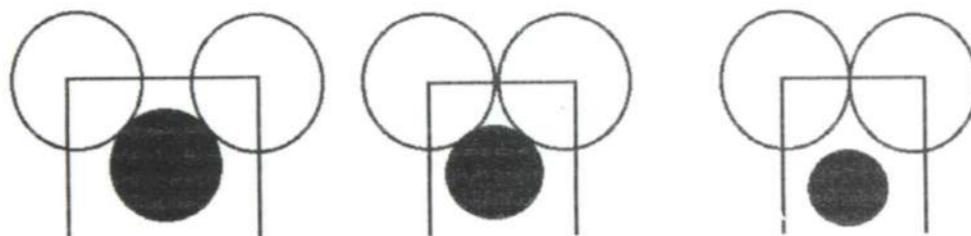
CsCl型の粒子配列のながめ方の一例



配位数=[4]

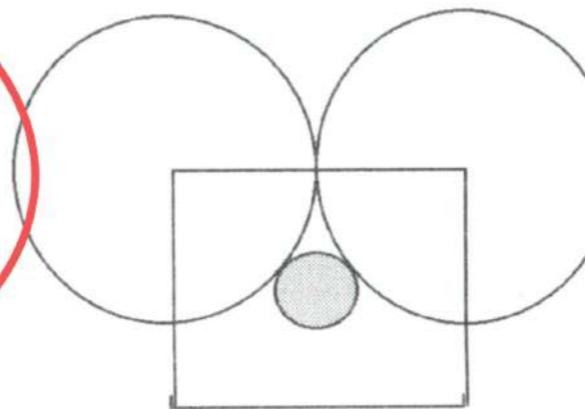
この面に注目

ZnS型の「限界半径比」について



式の導入

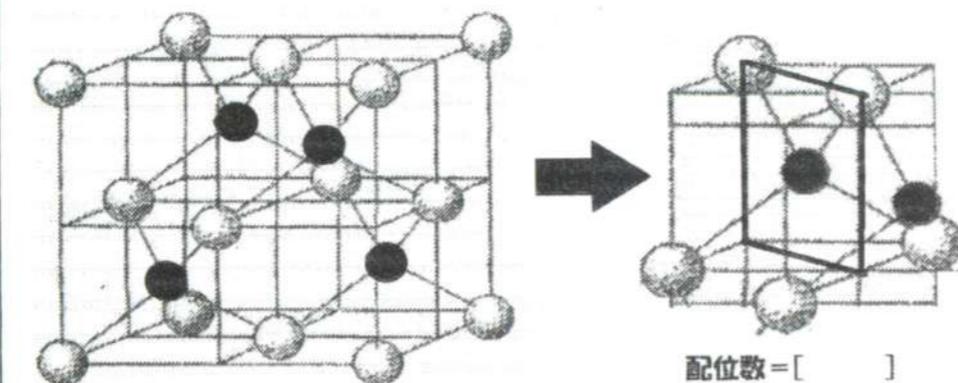
補助線を引いて長さの比を検討してみよう。



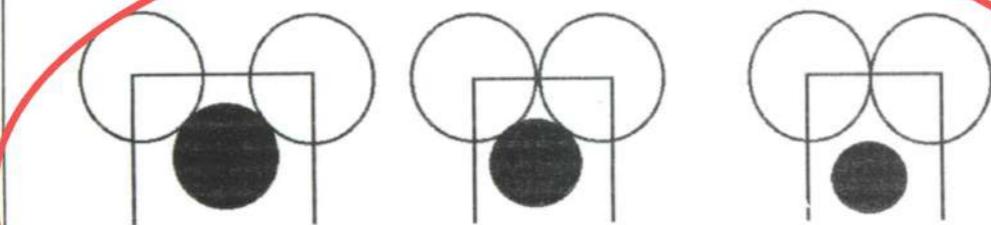


次に閃亜鉛鉱(ZnS)型の配位数と限界半径比について考えてみよう。

CsCl型の粒子配列のながめ方の一例



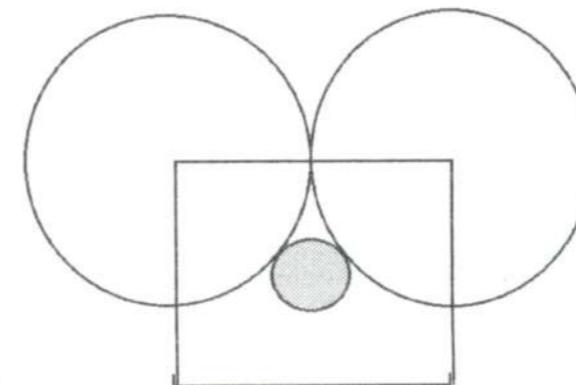
ZnS型の「限界半径比」について



安定 限界 不安定

式の導入

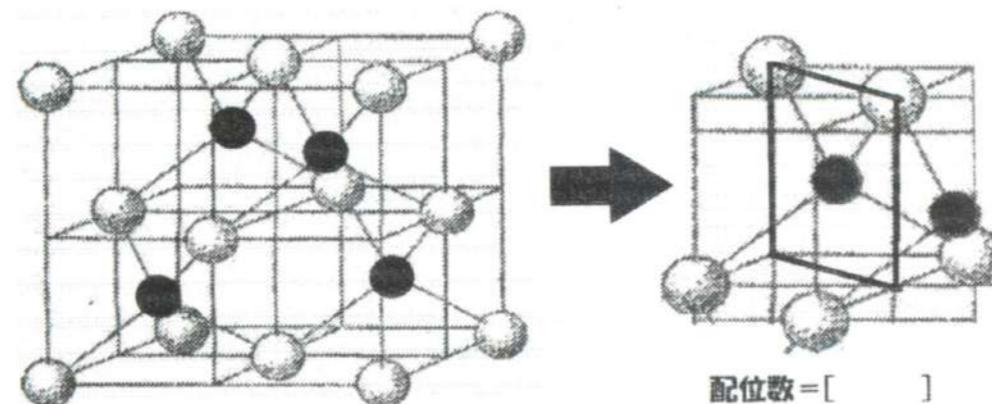
補助線を引いて長さの比を検討してみよう。



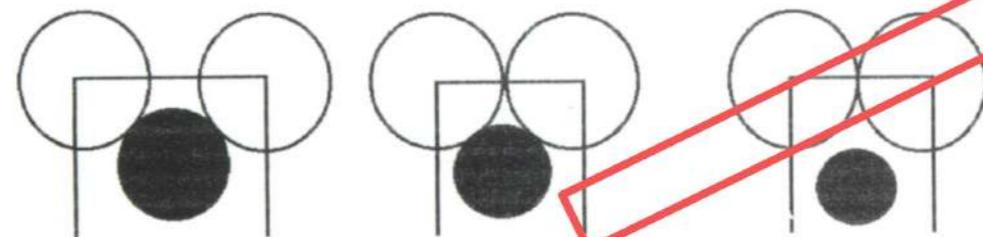


次に閃亜鉛鉱(ZnS)型の配位数と限界半径比について考えてみよう。

CsCl型の粒子配列のながめ方の一例

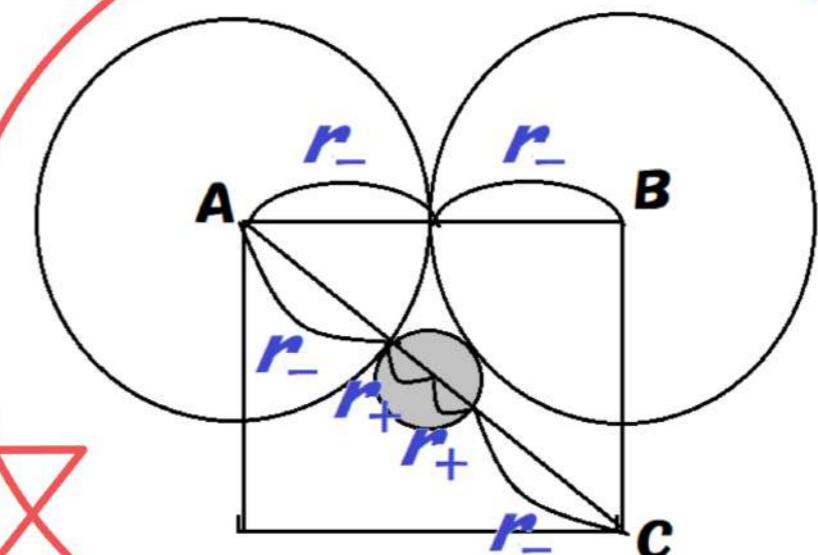


ZnS型の「限界半径比」について



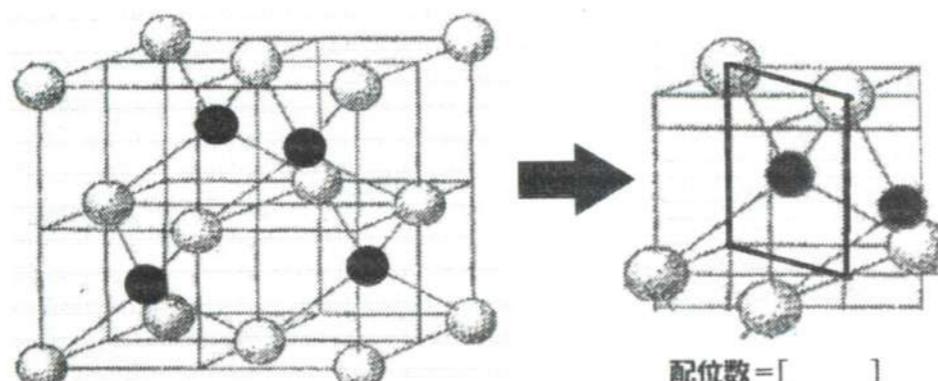
式の導入

補助線を引いて長さの比を検討してみよう。

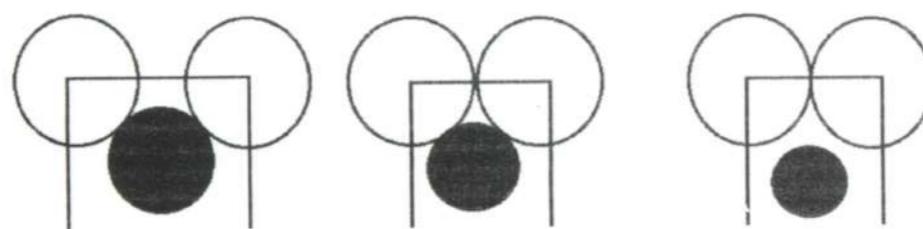


次に閃亜鉛鉱(ZnS)型の配位数と限界半径比について考えてみよう。

CsCl型の粒子配列のながめ方の一例

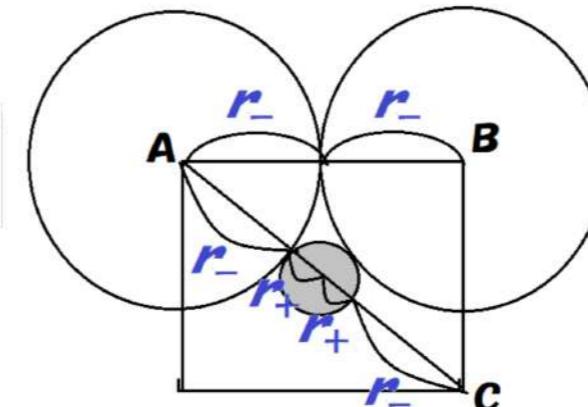


ZnS型の「限界半径比」について



ZnS型の限界半径比

式の導入
補助線を引いて長さの比を検討してみよう。



$$\frac{AC}{AB} = \frac{2(r_- + r_+)}{2r_-}$$

$$\text{また, } \frac{AC}{AB} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

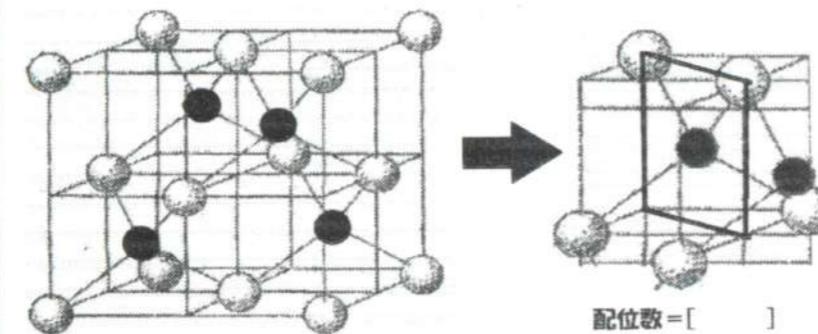
$$\frac{2(r_- + r_+)}{2r_-} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

より $\frac{r_+}{r_-} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1$

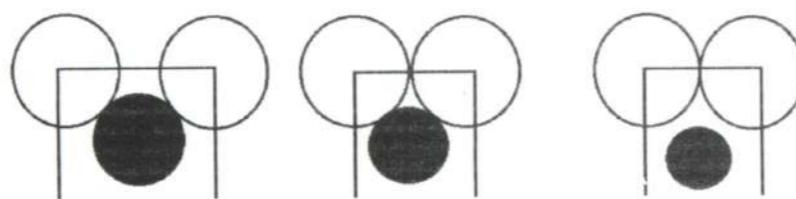


次に閃亜鉛鉱(ZnS)型の配位数と限界半径比について考えてみよう。

CsCl型の粒子配列のながめ方の一例



ZnS型の「限界半径比」について

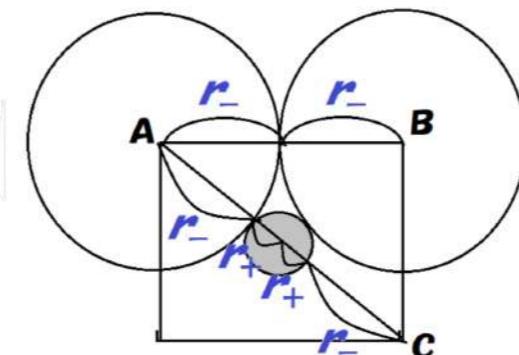


結論

ZnS型の成立範囲は

式の導入

補助線を引いて長さの比を検討してみよう。



$$\frac{AC}{AB} = \frac{2(r_- + r_+)}{2r_-}$$

$$\text{また、} \frac{AC}{AB} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

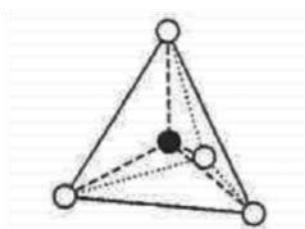
$$\frac{2(r_- + r_+)}{2r_-} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}$$

$$\text{より、} \frac{r_+}{r_-} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1$$

$$\frac{r_+}{r_-} \geq \frac{\sqrt{6}}{2} - 1$$

イオン結晶と成立範囲
どんなときに
NaCl型?
CsCl型?
閃亜鉛鉱(ZnS)型?

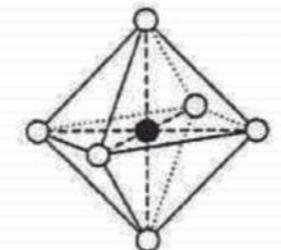
ZnS型(閃亜鉛鉱型)



$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$

$$A = 4$$

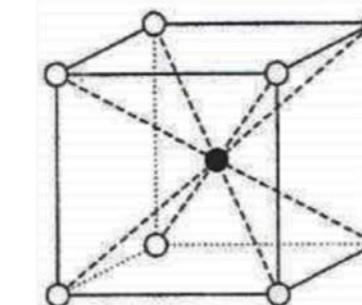
塩化ナトリウム NaCl 型



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$

$$A = 6$$

塩化セシウム CsCl 型



$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$

$$A = 8$$

(1) ポーリングの第一法則

陽イオンは最近接の陰イオンと接触を保ちながら、できるだけ大きい配位数を

とる。 $r_+ \leq r_-$ とすると、この条件を満たすイオン半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ と配位数の関係は
図のようになる。

限界半径比
($\frac{r_+}{r_-}$ の値のこと)

ZnS型
(4配位)

$$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0.225$$

NaCl型
(6配位)

$$\sqrt{2} - 1 = 0.414$$

CsCl型
(8配位)

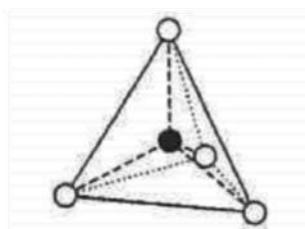
NaCl型
(6配位)

ZnS型
(4配位)

$$\sqrt{3} - 1 = 0.732$$

1

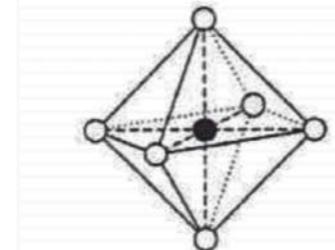
ZnS型 (閃亜鉛鉱型)



$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$

$$A = 4$$

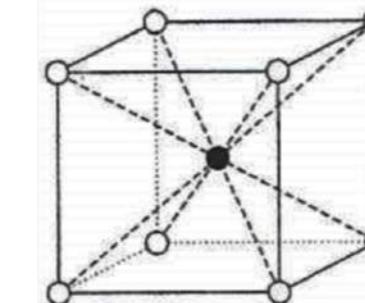
塩化ナトリウム NaCl 型



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$

$$A = 6$$

塩化セシウム CsCl 型



$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$

$$A = 8$$

(1) ポーリングの第一法則

陽イオンは最近接の陰イオンと接触を保ちながら、できるだけ大きい配位数をとる。 $r_+ \leq r_-$ とすると、この条件を満たすイオン半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ と配位数の関係は図のようになる。

限界半径比
($\frac{r_+}{r_-}$ の値のこと)

$$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0.225$$

$$\sqrt{2} - 1 = 0.414$$

$$\sqrt{3} - 1 = 0.732$$

CsCl型
(8配位)

NaCl型
(6配位)



1

(1) ポーリングの第一法則

陽イオンは最近接の陰イオンと接触を保ちながら、できるだけ大きい配位数をとる。 $r_+ \leq r_-$ とすると、この条件を満たすイオン半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ と配位数の関係は図のようになる。

限界半径比
($\frac{r_+}{r_-}$ の値のこと)

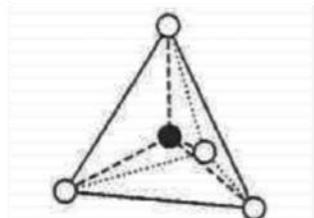
ZnS型 (4配位)	NaCl型 (6配位)	CsCl型 (8配位)
$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0.225$	$\sqrt{2} - 1 = 0.414$	$\sqrt{3} - 1 = 0.732$

0.225 以上
～ 0.414 未満
閃亜鉛鉱 ZnS 型

0.414 以上
～ 0.732 未満
塩化ナトリウム NaCl 型

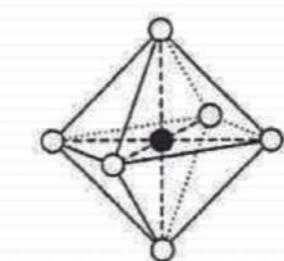
0.732 以上
～ 1 未満
塩化セシウム CsCl 型

ZnS型（閃亜鉛鉱型）



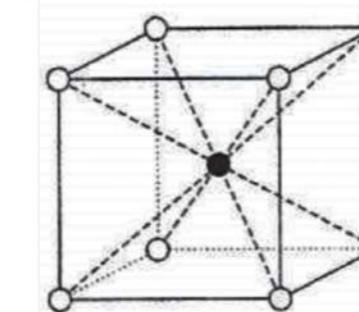
$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$
$$A = 4$$

塩化ナトリウム NaCl 型



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$
$$A = 6$$

塩化セシウム CsCl 型

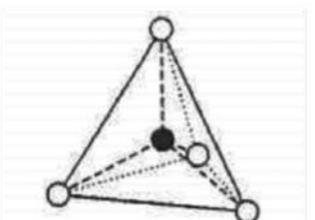


$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$
$$A = 8$$

イオン半径の比と配位数から結晶の型を予想すると？

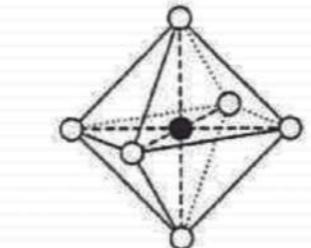
イオン半径の比 (r_+/r_-) の範囲	予想される結晶の型 (配位数)
0.225 以上～ 0.414 未満	閃亜鉛鉱 ZnS 型 (4)
0.414 以上～ 0.732 未満	塩化ナトリウム NaCl 型 (6)
0.732 以上～ 1 未満	塩化セシウム CsCl 型 (8)

ZnS型(閃亜鉛鉱型)



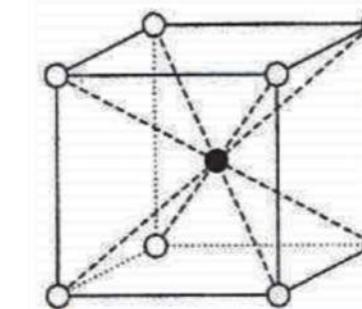
$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$
$$A = 4$$

塩化ナトリウム NaCl型



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$
$$A = 6$$

塩化セシウム CsCl型

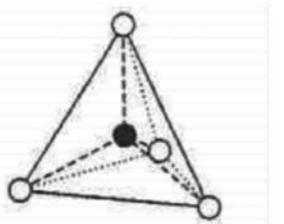


$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$
$$A = 8$$

イオン半径の比と配位数から結晶の型を予想すると？

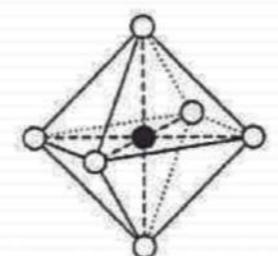
イオン半径の比 (r_+/r_-) の範囲	予想される結晶の型 (配位数)
0.225 以上～ 0.414 未満	閃亜鉛鉱 ZnS 型 (4)
0.414 以上～ 0.732 未満	塩化ナトリウム NaCl 型 (6)
0.732 以上～ 1 未満	塩化セシウム CsCl 型 (8)

ZnS型(閃亜鉛鉱型)



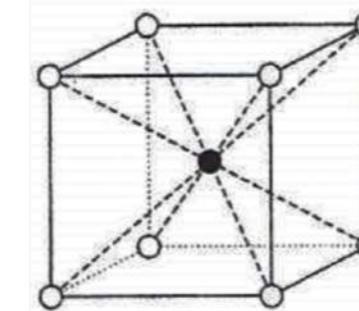
$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$
$$A = 4$$

塩化ナトリウム NaCl型



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$
$$A = 6$$

塩化セシウム CsCl型

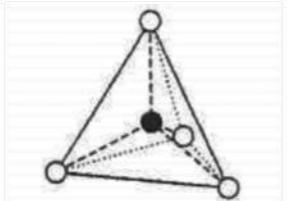


$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$
$$A = 8$$

イオン半径の比と配位数から結晶の型を予想すると？

イオン半径の比 (r_+/r_-) の範囲	予想される結晶の型 (配位数)
0.225 以上～ 0.414 未満	閃亜鉛鉱 ZnS 型 (4)
0.414 以上～ 0.732 未満	塩化ナトリウム NaCl 型 (6)
0.732 以上～ 1 未満	塩化セシウム CsCl 型 (8)

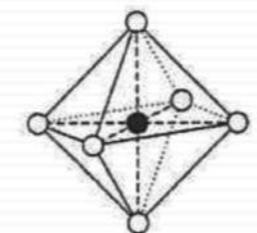
ZnS 型 (閃亜鉛鉱型)



$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$

$A = 4$

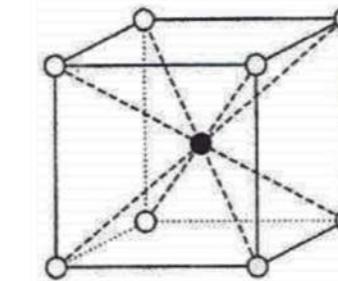
塩化ナトリウム NaCl 型



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$

$A = 6$

塩化セシウム CsCl 型



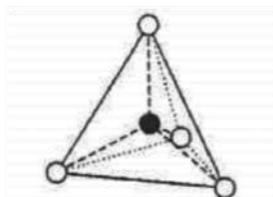
$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$

$A = 8$

イオン半径の比と配位数から結晶の型を予想すると？

イオン半径の比 (r_+/r_-) の範囲	予想される結晶の型 (配位数)
0.225 以上～ 0.414 未満	閃亜鉛鉱 ZnS 型 (4)
0.414 以上～ 0.732 未満	塩化ナトリウム NaCl 型 (6)
0.732 以上～ 1 未満	塩化セシウム CsCl 型 (8)

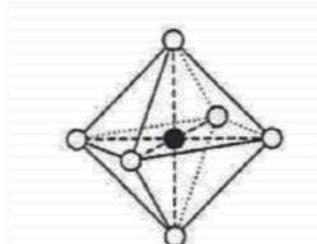
ZnS型(閃亜鉛鉱型)



$$x \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.41$$

$A = 4$

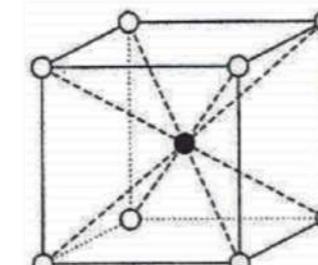
塩化ナトリウム NaCl 型



$$0.41 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.73$$

$A = 6$

塩化セシウム CsCl 型



$$0.73 \leq \frac{r_+}{r_-} \leq 1$$

$A = 8$

イオン半径の比と配位数から結晶の型を予想すると？

イオン半径の比 (r_+/r_-) の範囲	予想される結晶の型 (配位数)
0.225 以上～0.414 未満	閃亜鉛鉱 ZnS 型 (4)
0.414 以上～0.732 未満	塩化ナトリウム NaCl 型 (6)
0.732 以上～1 未満	塩化セシウム CsCl 型 (8)

問 i の解答

(1) ポーリングの第一法則

陽イオンは最近接の陰イオンと接触を保ちながら、できるだけ大きい配位数をとる。 $r_+ \leq r_-$ とすると、この条件を満たすイオン半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ と配位数の関係は図のようになる。

限界半径比
($\frac{r_+}{r_-}$ の値のこと)

$$\frac{\sqrt{6}}{2} - 1 = 0.225$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2} - 1 = 0.414$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2} - 1 = 0.732$$

0.225 以上
～ 0.414 未満
閃亜鉛鉱 ZnS 型

0.414 以上
～ 0.732 未満
塩化ナトリウム NaCl 型

0.732 以上
～ 1 未満
塩化セシウム CsCl 型

CsCl型
(8配位)

NaCl型
(6配位)

ZnS型
(4配位)

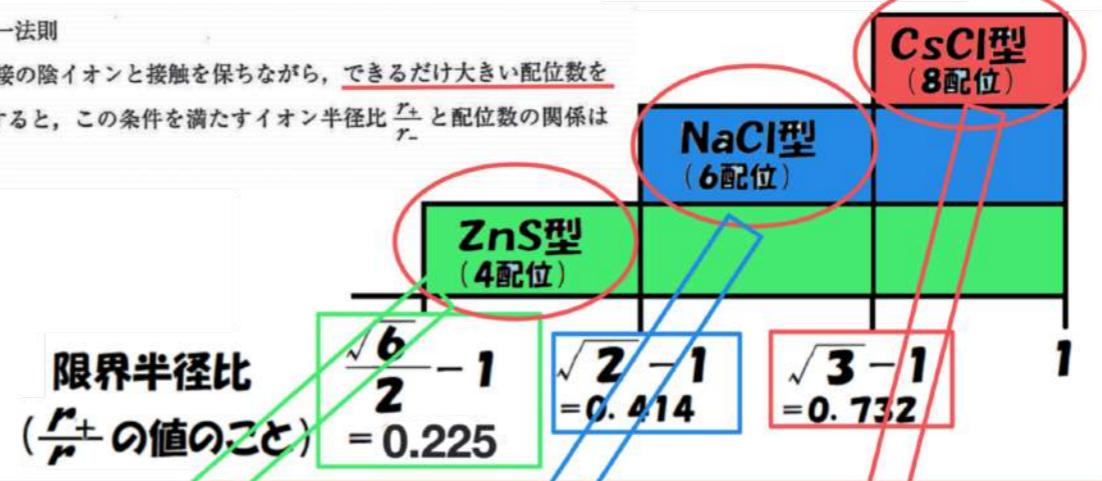
TiO₂の場合

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.0605}{0.136} = 0.4448 \therefore \underline{\underline{A=6}}$$

問 ii の解答

(1) ポーリングの第一法則

陽イオンは最近接の陰イオンと接触を保ちながら、できるだけ大きい配位数をとる。 $r_+ \leq r_-$ とすると、この条件を満たすイオン半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ と配位数の関係は図のようになる。



0.225 以上
～ 0.414 未満
閃亜鉛鉱 ZnS 型

0.414 以上
～ 0.732 未満
塩化ナトリウム NaCl 型

0.732 以上
～ 1 未満
塩化セシウム CsCl 型

TiO₂の場合

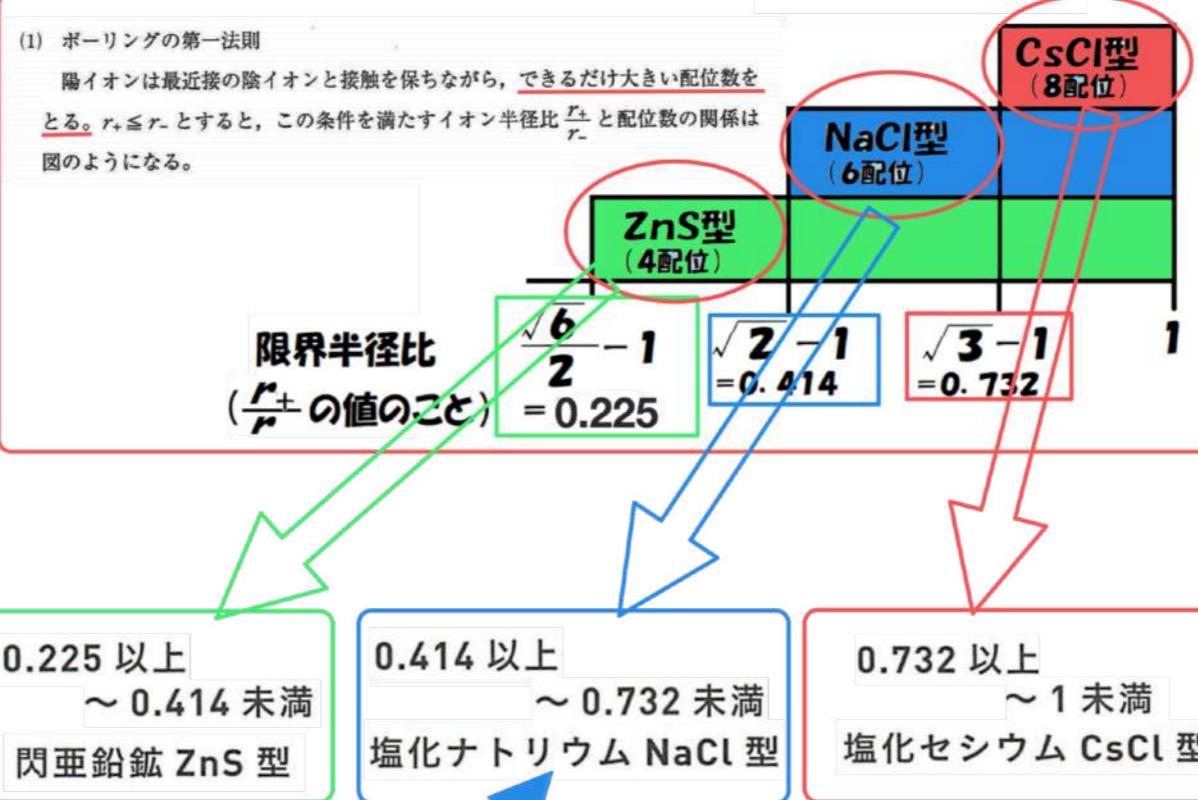
$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.0605}{0.136} = 0.4448 \quad \therefore \frac{A=6}{\text{問 ii の解答}}$$

$$\frac{m(\text{チタンイオンの価数})}{A(\text{陽イオンの配位数})} = \frac{n(\text{酸化物イオンの価数})}{B(\text{陰イオンの配位数})}$$

$$\text{より}, \frac{4}{6} = \frac{2}{B} \quad \therefore \frac{B=3}{\text{問 ii の解答}}$$

(1) ポーリングの第一法則

陽イオンは最近接の陰イオンと接触を保ちながら、できるだけ大きい配位数をとる。 $r_+ \leq r_-$ とすると、この条件を満たすイオン半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ と配位数の関係は図のようになる。



9

9

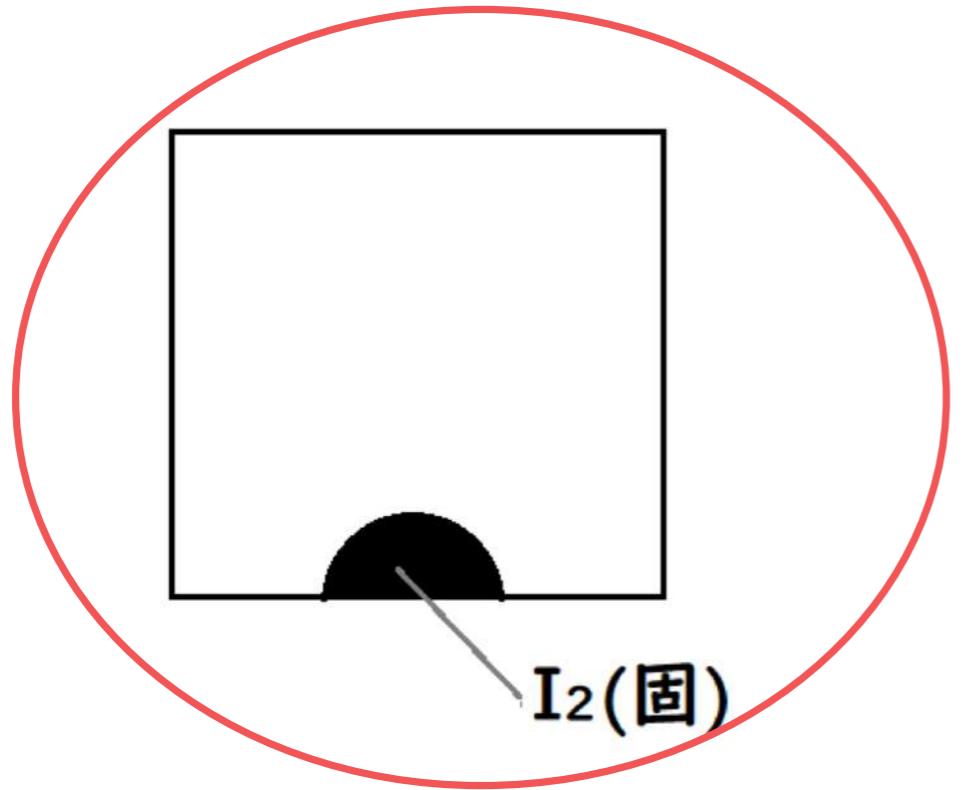
ひたすら情報の整理!!

それ以外は

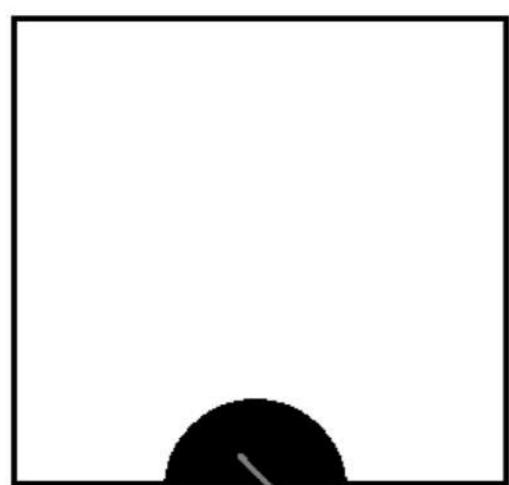
1 バランスシート

2 化学平衡の法則

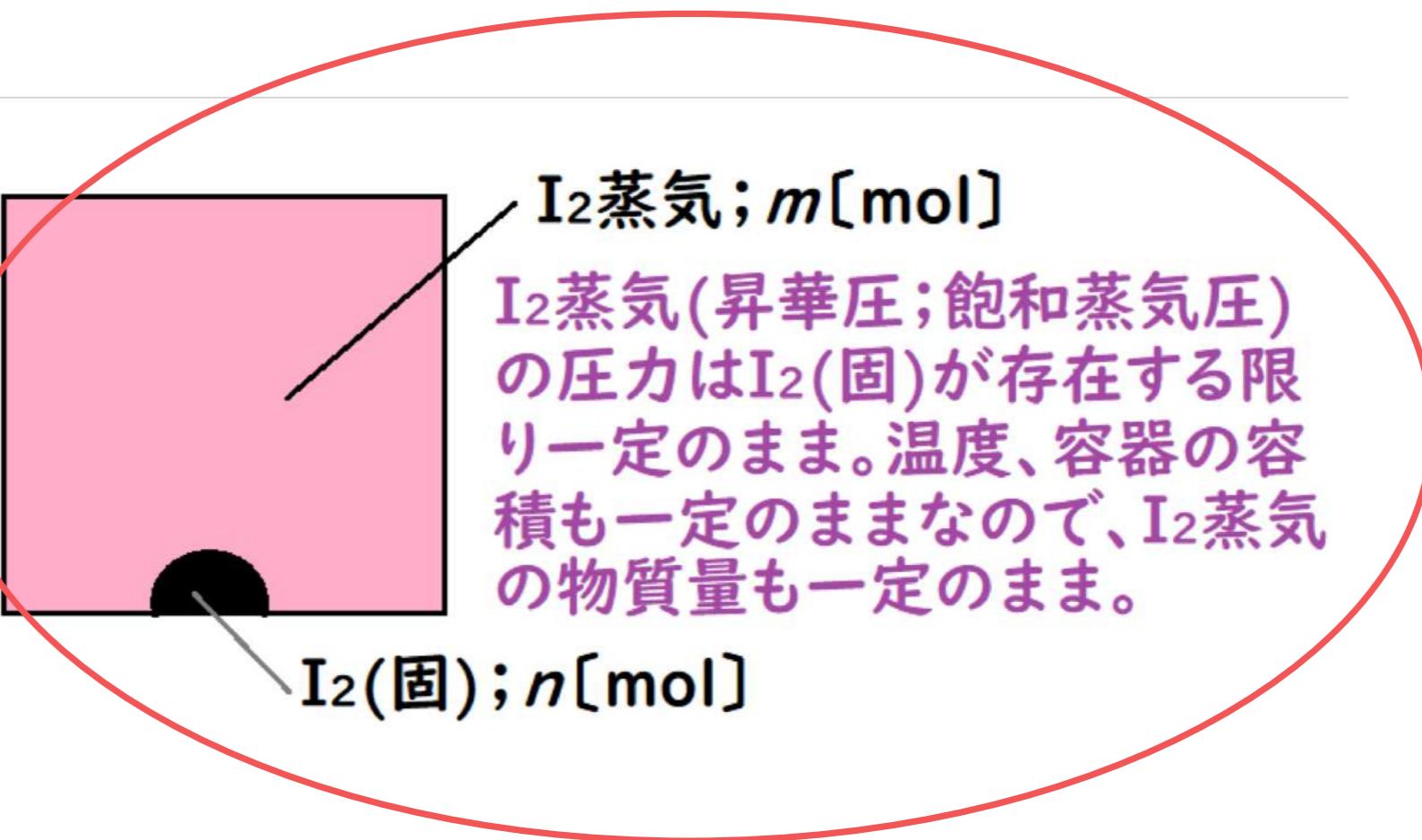
のみ



I₂(固)



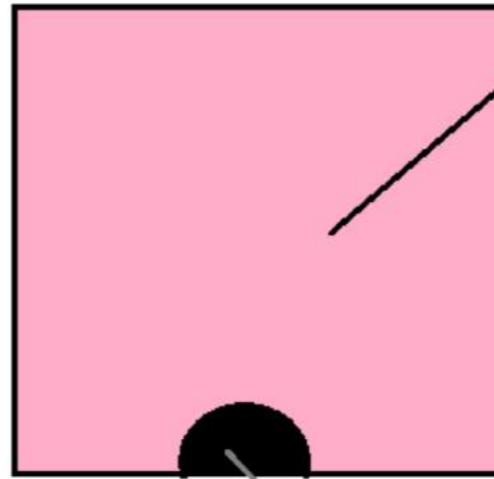
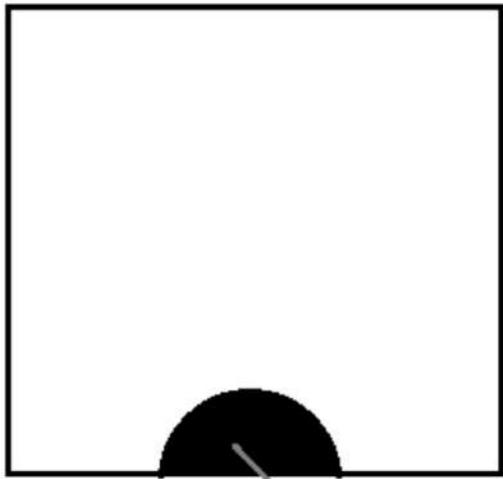
I_2 (固)



I_2 蒸気; m [mol]

I_2 蒸気(昇華圧;飽和蒸気圧)
の圧力は I_2 (固)が存在する限
り一定のまま。温度、容器の容
積も一定のままなので、 I_2 蒸気
の物質量も一定のまま。

I_2 (固); n [mol]



I₂蒸気; m [mol]

I₂蒸気(昇華圧; 飽和蒸気圧)
の圧力はI₂(固)が存在する限
り一定のまま。温度、容器の容
積も一定のままなので、I₂蒸気
の物質量も一定のまま。

a mol加えた時



I₂蒸気; m [mol]

HI(気); n [mol]

消失した $\frac{1}{2}n$ [mol]のI₂(固) が、 $\frac{1}{2}n$ [mol]の
H₂(気)と反応し、 n [mol]のHI(気)に変化した。

I₂(固); $\frac{1}{2}n$ [mol]残存

a mol 加えた時

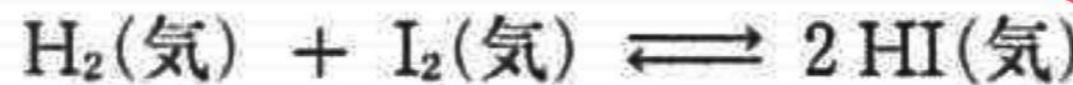


I₂蒸気; m [mol]

HI(気); n [mol]

消失した $\frac{1}{2}n$ [mol] の I₂(固) が、 $\frac{1}{2}n$ [mol] の H₂(気) と反応し、 n [mol] の HI(気) に変化した。

I₂(固); $\frac{1}{2}n$ [mol] 残存



反応前

a	$m + \frac{1}{2}n$	0
-----	--------------------	---

変化量

$-\frac{1}{2}n$	$-\frac{1}{2}n$	$+n$
-----------------	-----------------	------

平衡時

$a - \frac{1}{2}n$	m	n
--------------------	-----	-----

[mol]



反応前	a	$m + \frac{1}{2}n$	0
-----	-----	--------------------	---

変化量	$-\frac{1}{2}n$	$-\frac{1}{2}n$	$+n$
-----	-----------------	-----------------	------

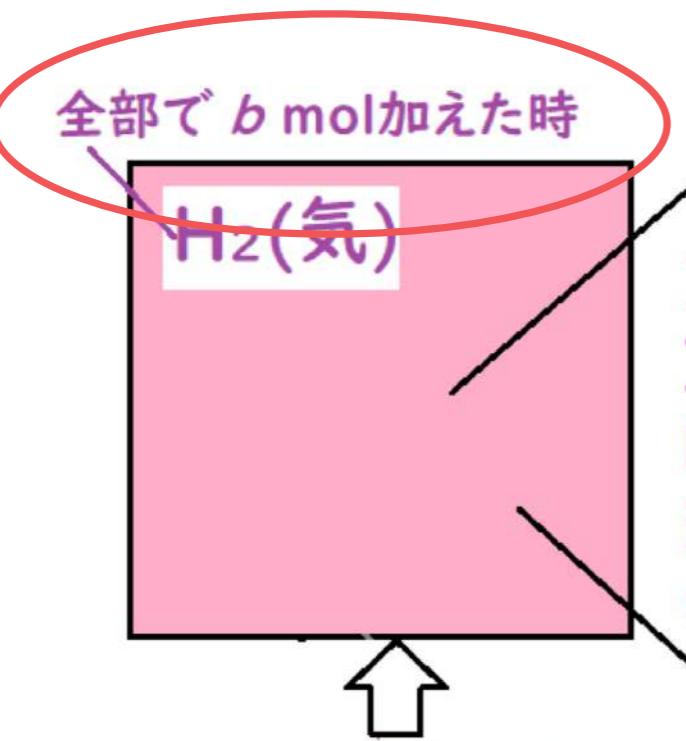
平衡時	$a - \frac{1}{2}n$	m	n
-----	--------------------	-----	-----

[mol]

化学平衡の法則より、平衡定数を K とすると、次のように表される。

$$K = \frac{[\text{HI}(\text{気})]^2}{[\text{H}_2(\text{気})][\text{I}_2(\text{気})]}$$

$$= \frac{\left(\frac{n}{V}\right)^2}{\frac{a - \frac{1}{2}n}{V} \times \frac{m}{V}} \quad \cdots \textcircled{1}$$



全部で b mol 加えた時

I₂蒸気; m [mol]

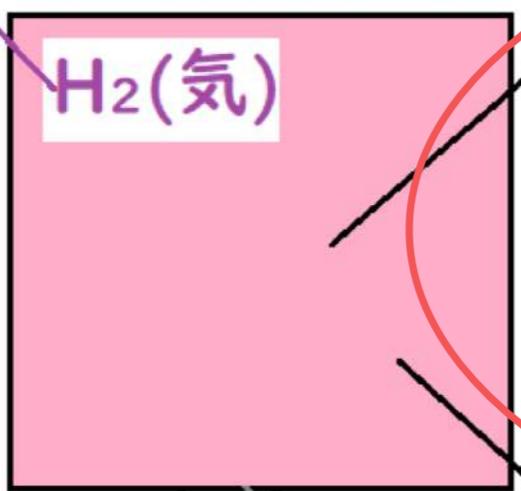
I₂蒸気(昇華圧; 飽和蒸気圧)の圧力は I₂(固)が存在する限り(ちょうど消失の時点を含む)一定のまま。温度、容器の容積も一定のままなので、I₂蒸気の物質量も一定のまま。

I₂(固); 最初 n [mol]
存在していたすべてが消失。

HI(気); $2n$ [mol]

消失した n [mol] の I₂(固)が、
 n [mol] の H₂(気)と反応し、
 $2n$ [mol] の HI(気)に変化した。

全部で b mol 加えた時



I₂蒸気; m [mol]

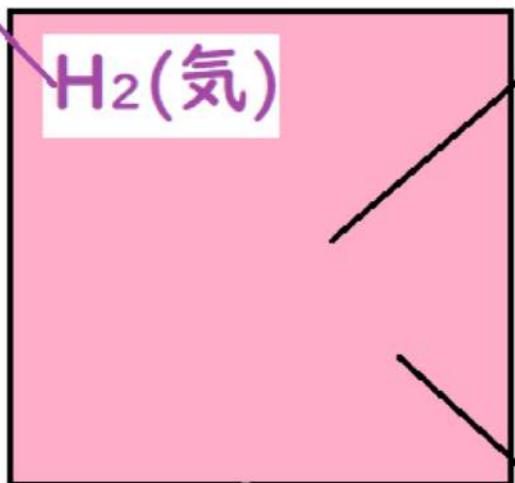
I₂蒸気(昇華圧; 飽和蒸気圧)の圧力は
I₂(固)が存在する限り(ちょうど消失の
時点を含む)一定のまま。温度、容器の容
積も一定のままなので、I₂蒸気の物質量
も一定のまま。

I₂(固); 最初 n [mol]
存在していたすべてが消失。

HI(気); $2n$ [mol]

消失した n [mol] の I₂(固)が、
 n [mol] の H₂(気)と反応し、
 $2n$ [mol] の HI(気)に変化した。

全部で b mol 加えた時



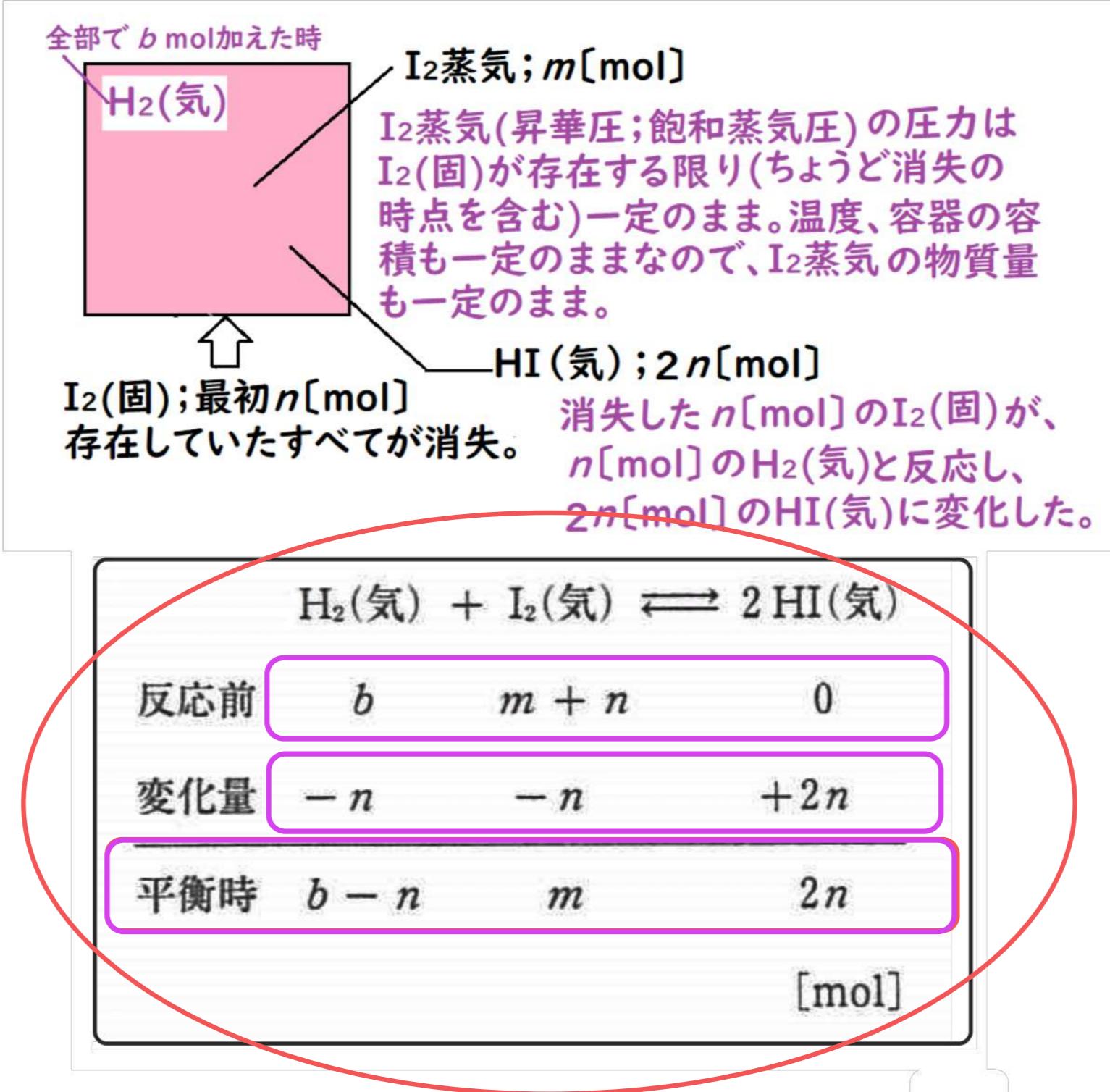
I₂蒸気; m [mol]

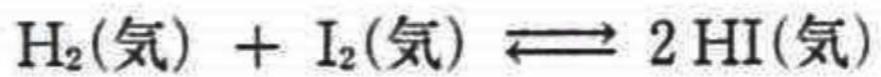
I₂蒸気(昇華圧; 飽和蒸気圧)の圧力は I₂(固)が存在する限り(ちょうど消失の時点を含む)一定のまま。温度、容器の容積も一定のままなので、I₂蒸気の物質量も一定のまま。

I₂(固); 最初 n [mol]
存在していたすべてが消失。

HI(気); $2n$ [mol]

消失した n [mol] の I₂(固)が、 n [mol] の H₂(気)と反応し、 $2n$ [mol] の HI(気)に変化した。





反応前 b $m + n$ 0

変化量 $-n$ $-n$ $+2n$

平衡時 $b - n$ m $2n$

[mol]

これより、平衡定数 K は次のように表される。

$$K = \frac{\left(\frac{2n}{V}\right)^2}{\frac{b-n}{V} \times \frac{m}{V}} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$K = \frac{\left(\frac{n}{V}\right)^2}{a - \frac{1}{2}n \times \frac{m}{V}} \cdots ①$$

$$K = \frac{\left(\frac{2n}{V}\right)^2}{\frac{b-n}{V} \times \frac{m}{V}} \cdots ②$$

温度一定で平衡定数の値は一定なので、式
①、式②より K を消去して、 b について解
くと次のようになる。

$$\frac{\left(\frac{n}{V}\right)^2}{a - \frac{1}{2}n \times \frac{m}{V}} = \frac{\left(\frac{2n}{V}\right)^2}{\frac{b-n}{V} \times \frac{m}{V}}$$

$$\frac{1}{a - \frac{1}{2}n} = \frac{4}{b-n}$$

$$b = 4a - n$$

$$K = \frac{\left(\frac{n}{V}\right)^2}{\frac{a - \frac{1}{2}n}{V} \times \frac{m}{V}} \dots ①$$

$$K = \frac{\left(\frac{2n}{V}\right)^2}{\frac{b - n}{V} \times \frac{m}{V}} \dots ②$$

温度一定で平衡定数の値は一定なので、式
①、式②より K を消去して、 b について解
くと次のようになる。

$$\frac{\left(\frac{n}{V}\right)^2}{\frac{a - \frac{1}{2}n}{V} \times \frac{m}{V}} = \frac{\left(\frac{2n}{V}\right)^2}{\frac{b - n}{V} \times \frac{m}{V}}$$

$$\frac{1}{a - \frac{1}{2}n} = \frac{4}{b - n}$$

$$b = 4a - n$$

解答

10

10

1 情報の整理!!

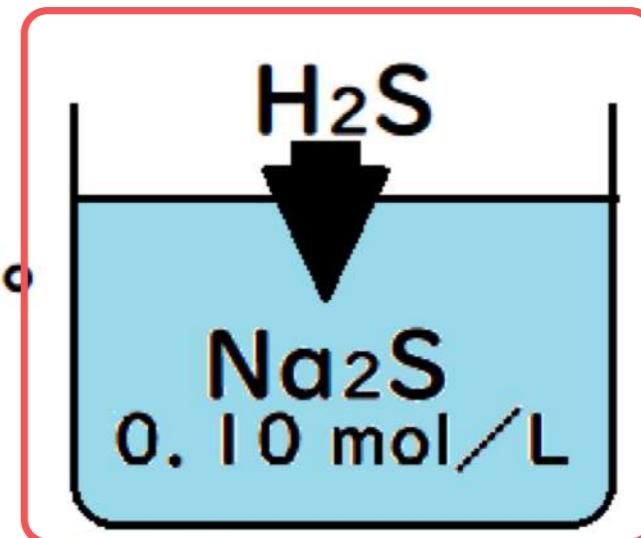
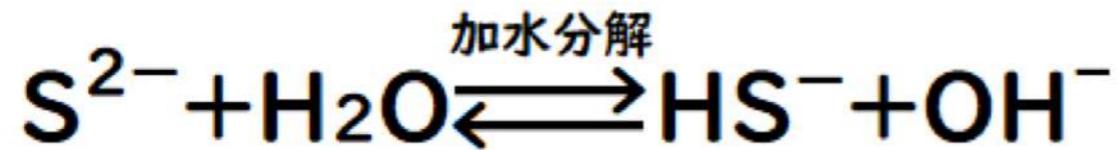
2 化学平衡の法則

のみであるが

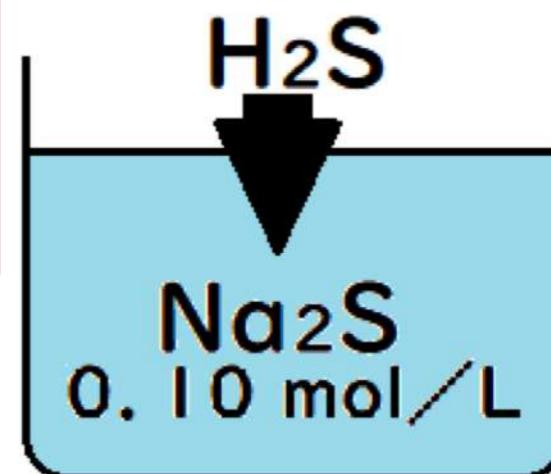
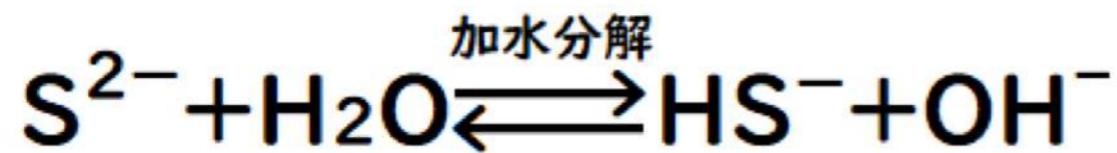
溶液内の反応

の精査が重要!!

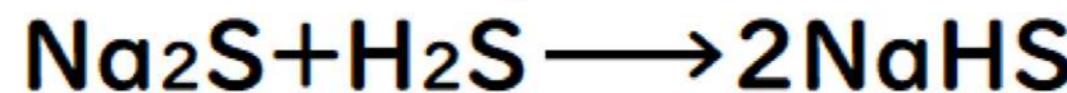
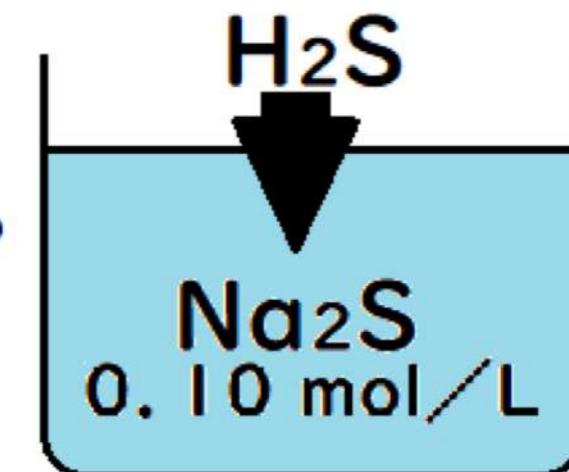
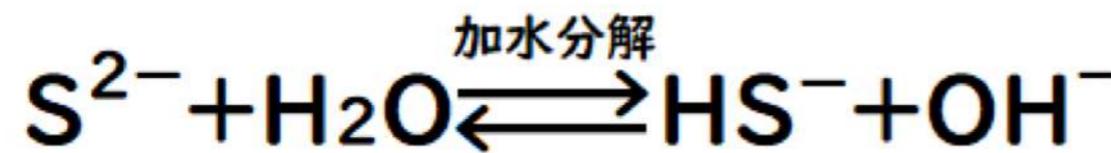
問 i Na_2S と H_2S は反応する?
なお、 $[\text{S}^{2-}]$ は非常に小さいとある。



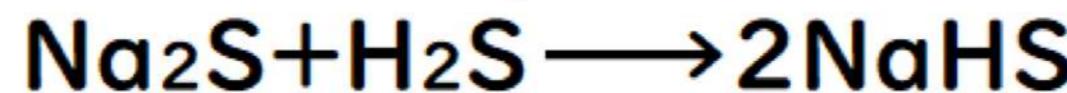
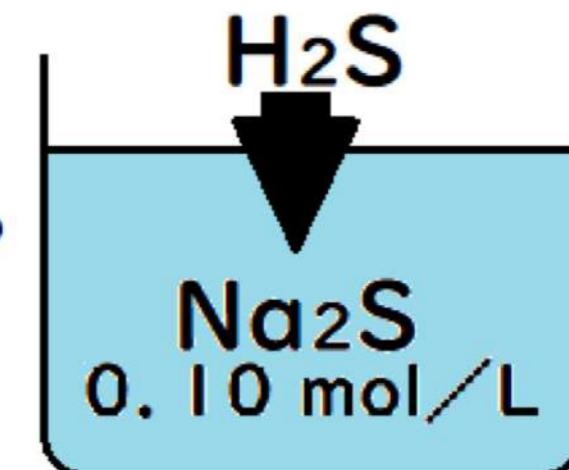
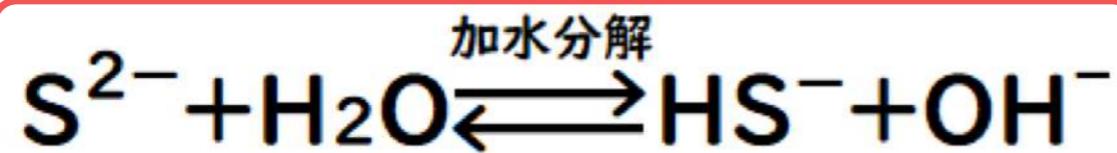
問 i Na_2S と H_2S は反応する?
なお、 $[\text{S}^{2-}]$ は非常に小さいとある。



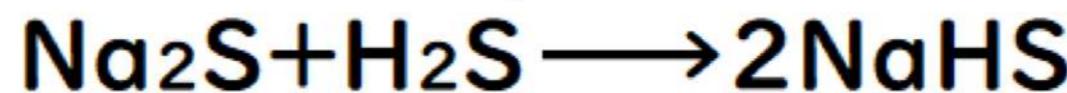
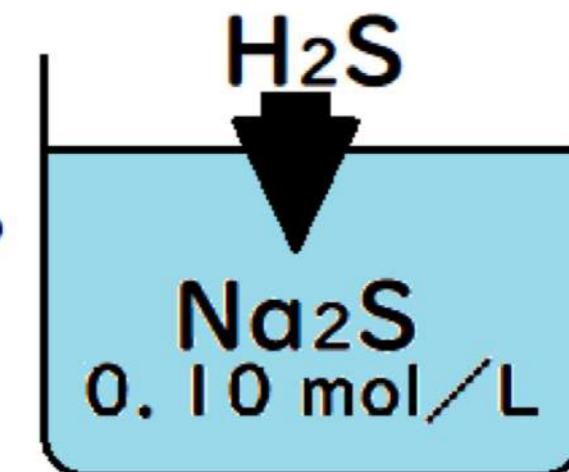
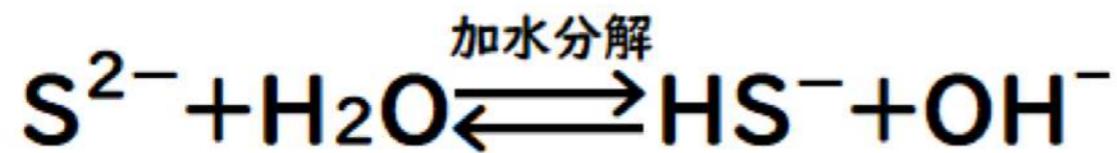
問 i Na_2S と H_2S は反応する?
なお、 $[\text{S}^{2-}]$ は非常に小さいとある。



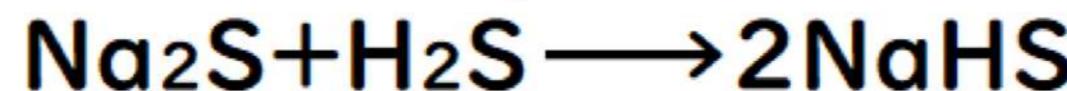
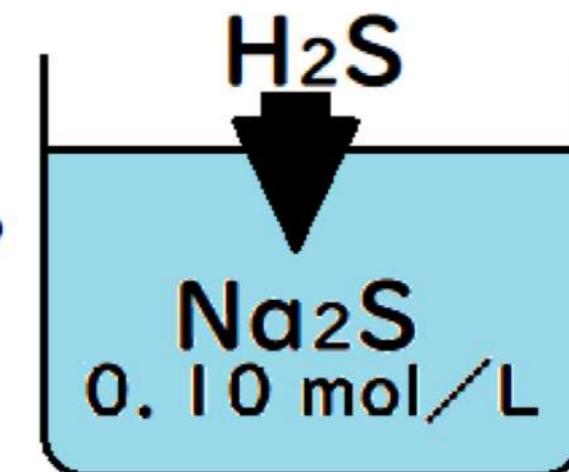
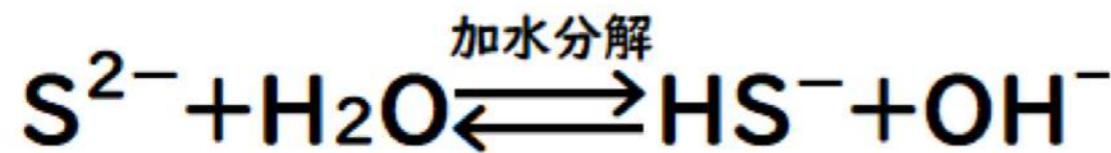
問 i Na_2S と H_2S は反応する?
なお、 $[\text{S}^{2-}]$ は非常に小さいとある。



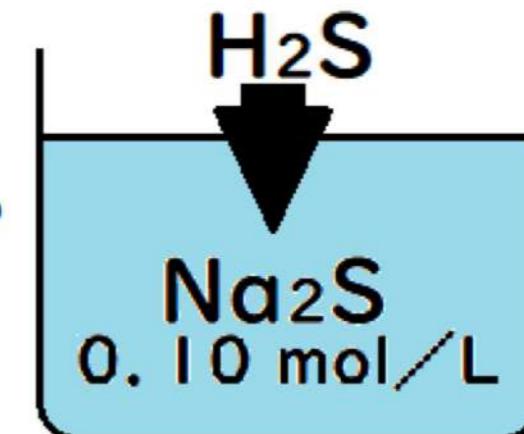
問 i Na_2S と H_2S は反応する?
なお、 $[\text{S}^{2-}]$ は非常に小さいとある。



問 i Na_2S と H_2S は反応する?
なお、 $[\text{S}^{2-}]$ は非常に小さいとある。



問 i Na_2S と H_2S は反応する?
なお、 $[\text{S}^{2-}]$ は非常に小さいとある。

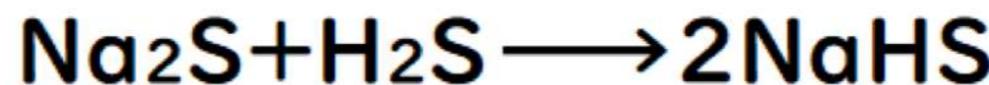
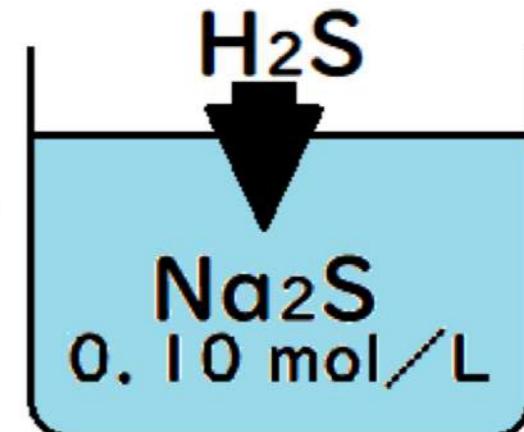


この反応で0.10 mol/Lの Na_2S は0.20 mol/Lの NaHS に変化する。 $\therefore [\text{HS}^-] = \boxed{0.20} \text{ mol/L}$

H_2S は、 Na_2S と反応した上で、飽和しているから、

$$[\text{H}_2\text{S}] = \boxed{} \text{ mol/L}$$

問 i Na_2S と H_2S は反応する?
なお、 $[\text{S}^{2-}]$ は非常に小さいとある。



この反応で0.10 mol/Lの Na_2S は0.20 mol/Lの NaHS に変化する。 $\therefore [\text{HS}^-] = 0.20 \text{ mol/L}$

H_2S は、 Na_2S と反応した上で、飽和しているから、

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

この反応で 0.10 mol/L の Na_2S は 0.20 mol/L の NaHS に変化する。 $\therefore [\text{HS}^-] = 0.20\text{ mol/L}$

H_2S は、 Na_2S と反応した上で、飽和しているから、

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-1}\text{ mol/L}$$

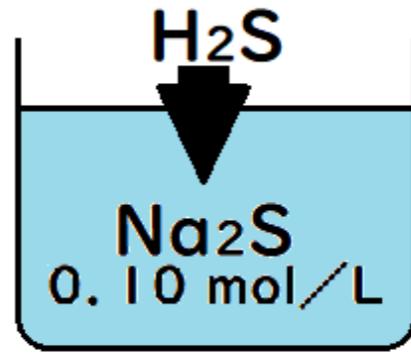
よって、 $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ より、

$$[\text{H}^+] = K_1 \times \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = \boxed{\quad}$$
$$= 5.0 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$$

この反応で 0.10 mol/L の Na_2S は 0.20 mol/L の NaHS に変化する。 $\therefore [\text{HS}^-] = 0.20\text{ mol/L}$
 H_2S は、 Na_2S と反応した上で、飽和しているから、
 $[\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-1}\text{ mol/L}$
よって、 $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ より、

$$[\text{H}^+] = K_1 \times \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \times 10^{-7} \times \frac{1.0 \times 10^{-1}}{0.20}$$
$$= 5.0 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$$

問 i Na_2S と H_2S は反応する?
なお、 $[\text{S}^{2-}]$ は非常に小さいとある。



この反応で0.10 mol/Lの Na_2S は0.20 mol/Lの NaHS に変化する。 $\therefore [\text{HS}^-] = 0.20 \text{ mol/L}$

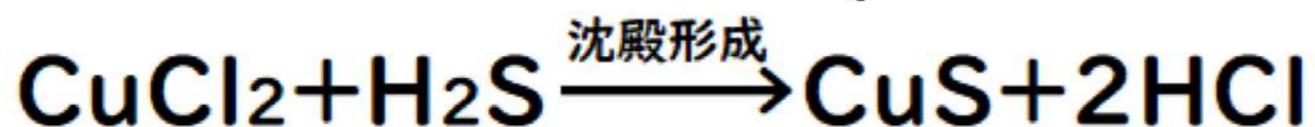
H_2S は、 Na_2S と反応した上で、飽和しているから、

$$[\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

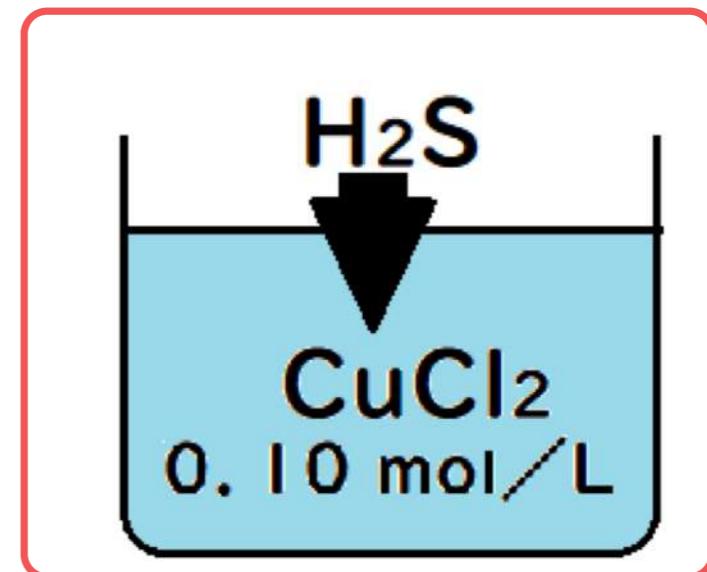
よって、 $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ より、

$$[\text{H}^+] = K_1 \times \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \times 10^{-7} \times \frac{1.0 \times 10^{-1}}{0.20} \\ = 5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

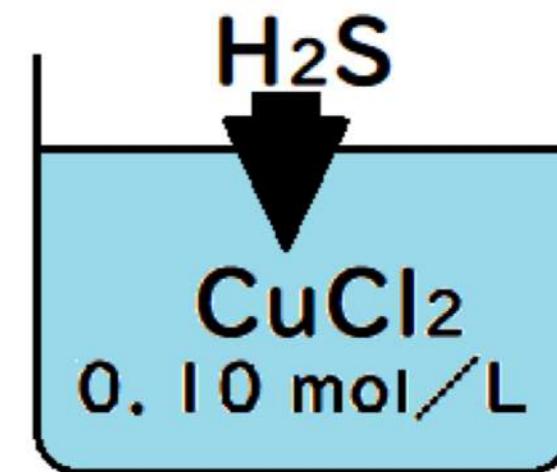
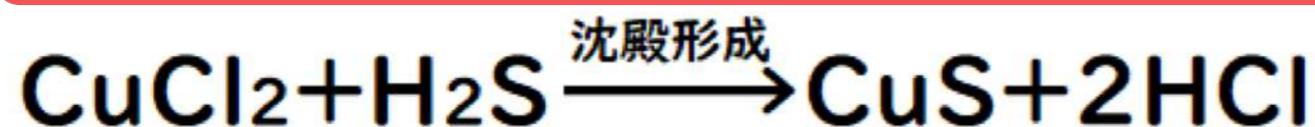
問 ii CuCl₂とH₂Sは反応する?
なお、ほとんどの銅(Ⅱ)イオンは沈殿したとある。



この反応で0.10 mol/LのCuCl₂からはほぼmol/LのHClが生成したことになる。よって、硫化水素水の液性は強い酸性であり、[S²⁻]はその影響を受ける。

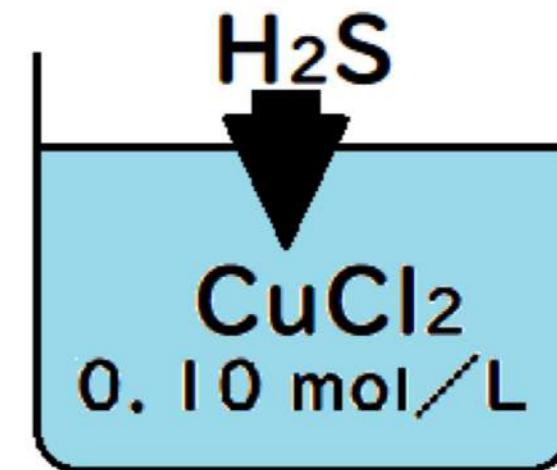


問 ii CuCl₂とH₂Sは反応する?
なお、ほとんどの銅(II)イオンは沈殿したとある。



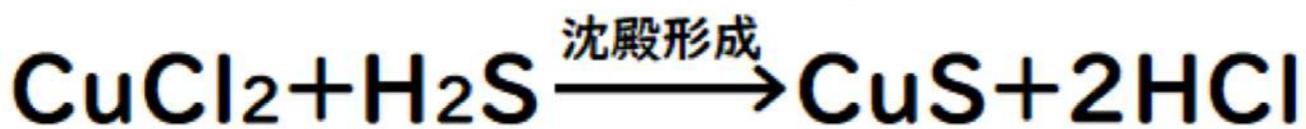
この反応で0.10 mol/LのCuCl₂からはほぼ□mol/LのHClが生成したことになる。よって、硫化水素水の液性は強い酸性であり、[S²⁻]はその影響を受ける。

問 ii CuCl₂とH₂Sは反応する?
なお、ほとんどの銅(II)イオンは沈殿したとある。

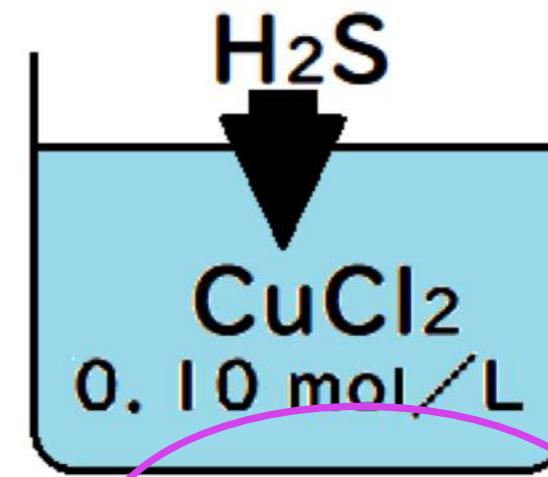


この反応で0.10 mol/LのCuCl₂からはほぼ□mol/LのHClが生成したことになる。よって、硫化水素水の液性は強い酸性であり、[S²⁻]はその影響を受ける。

問 ii CuCl₂とH₂Sは反応する?
なお、ほとんどの銅(Ⅱ)イオンは沈殿したとある。

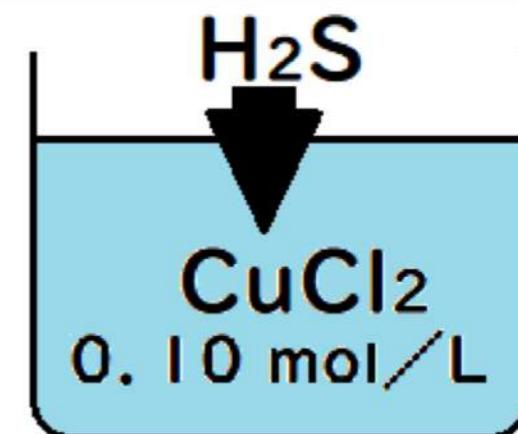
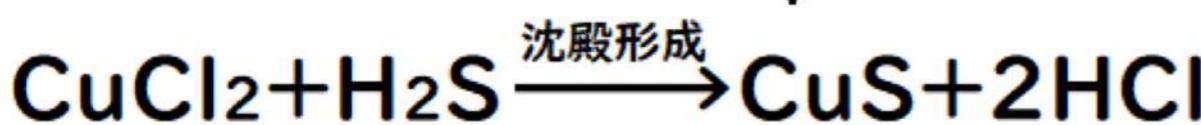


この反応で0.10 mol/LのCuCl₂からはほぼ0.20 mol/LのHClが生成したことになる。よって、硫化水素水の液性は強い酸性であり、[S²⁻]はその影響を受ける。



問 ii CuCl₂とH₂Sは反応する？

なお、ほとんどの銅(II)イオンは沈殿したとある。

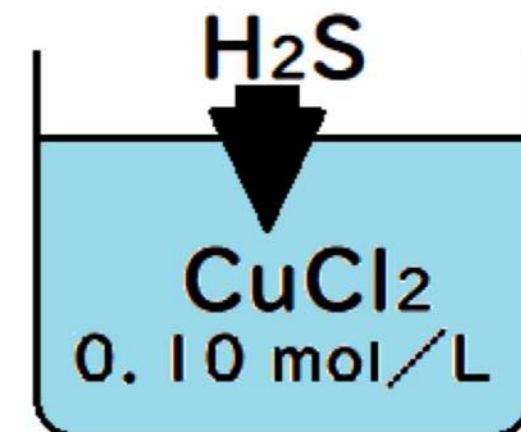
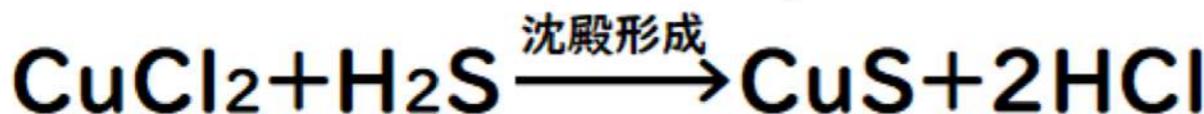


この反応で0.10 mol/LのCuCl₂からはほぼ0.20 mol/LのHClが生成したことになる。よって、硫化水素水の液性は強い酸性であり、[S²⁻]はその影響を受ける。

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \text{ より、}$$

$$[\text{S}^{2-}] =$$

問 ii CuCl₂とH₂Sは反応する?
なお、ほとんどの銅(II)イオンは沈殿したとある。



この反応で0.10 mol/LのCuCl₂からはほぼ0.20 mol/LのHClが生成したことになる。よって、硫化水素水の液性は強い酸性であり、[S²⁻]はその影響を受ける。

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \text{より、}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 \times K_2 \times [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 2.5 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$$

この反応で0.10 mol/LのCuCl₂からはほぼ0.20 mol/LのHClが生成したことになる。よって、硫化水素水の液性は強い酸性であり、[S²⁻]はその影響を受ける。

$$K_1 \times K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \text{ より、}$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_1 \times K_2 \times [H_2S]}{[H^+]^2} = 2.5 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$$

沈殿が存在しているので『溶解度積の等式』が成立

$$K_{sp}(CuS) = [Cu^{2+}][S^{2-}] \text{ より}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{sp}(CuS)}{[S^{2-}]} = \frac{6.5 \times 10^{-30}}{\boxed{ }} = 2.6 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

この反応で0.10 mol/LのCuCl₂からはほぼ0.20 mol/LのHClが生成したことになる。よって、硫化水素水の液性は強い酸性であり、[S²⁻]はその影響を受ける。

$$K_1 \times K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \text{ より、}$$

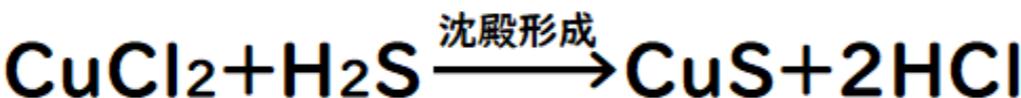
$$[S^{2-}] = \frac{K_1 \times K_2 \times [H_2S]}{[H^+]^2} = 2.5 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$$

沈殿が存在しているので『溶解度積の等式』が成立

$$K_{sp}(CuS) = [Cu^{2+}][S^{2-}] \text{ より}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{sp}(CuS)}{[S^{2-}]} = \frac{6.5 \times 10^{-30}}{2.5 \times 10^{-21}} = 2.6 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

問 ii CuCl₂とH₂Sは反応する?
なお、ほとんどの銅(Ⅱ)イオンは沈殿したとある。



この反応で0.10 mol/LのCuCl₂からはほぼ0.20 mol/LのHClが生成したことになる。よって、硫化水素水の液性は強い酸性であり、[S²⁻]はその影響を受ける。

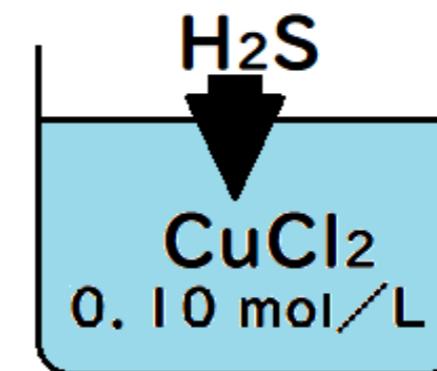
$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \text{ より、}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1 \times K_2 \times [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 2.5 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$$

沈殿が存在しているので『溶解度積の等式』が成立

$$K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] \text{ より}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{6.5 \times 10^{-30}}{2.5 \times 10^{-21}} = 2.6 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$



7

7

ひたすら情報の整理!!

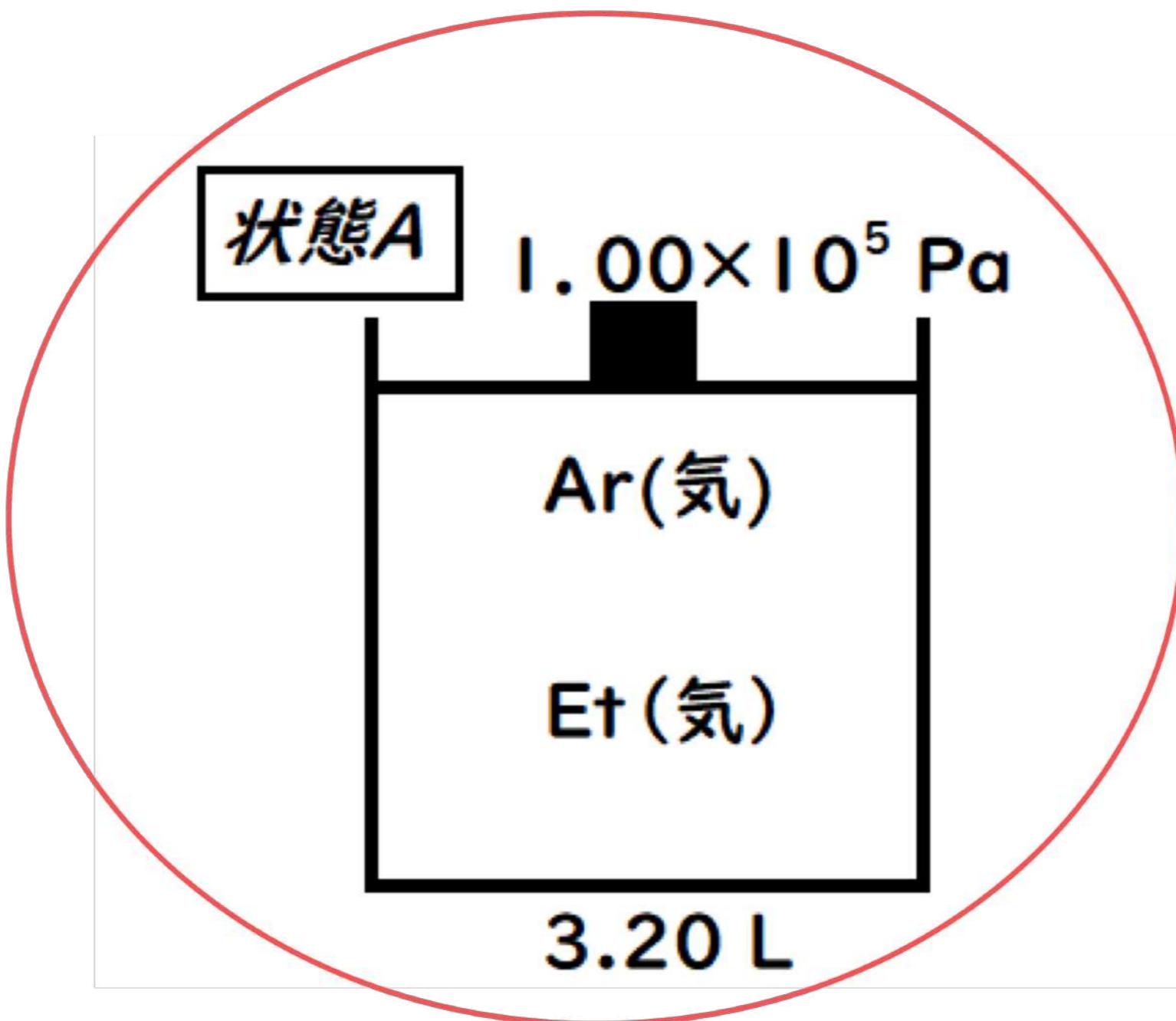
ポイントは

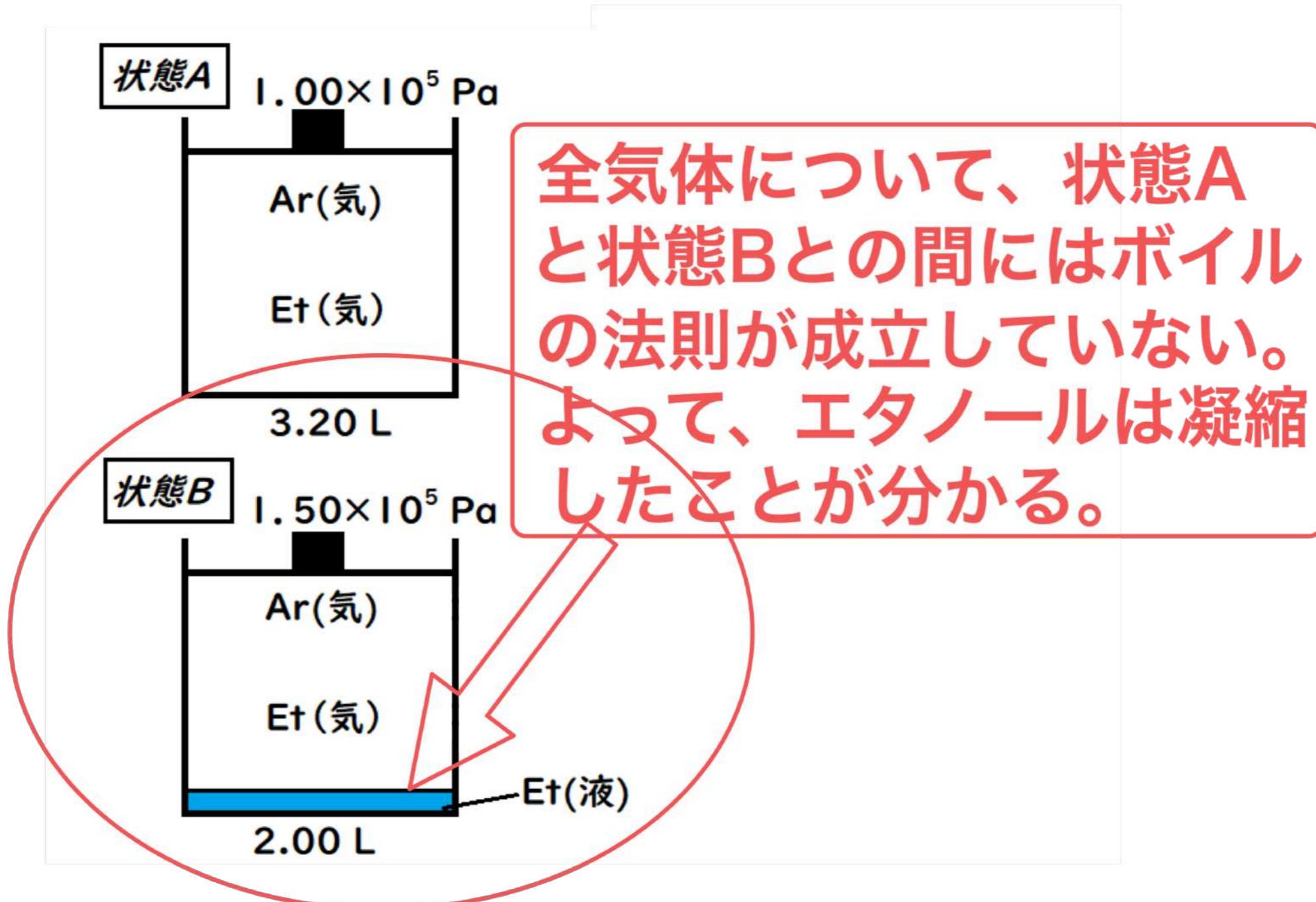
1 飽和蒸気圧は一定!!

それ以外は

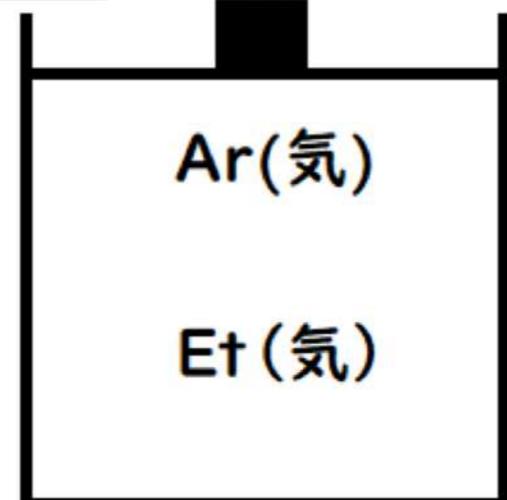
2 気体の法則

のみ



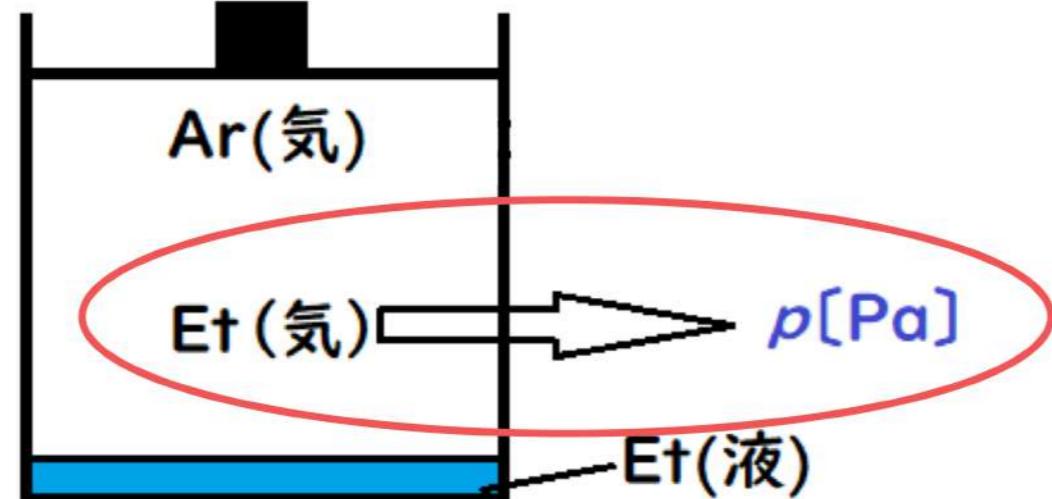


状態A $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$

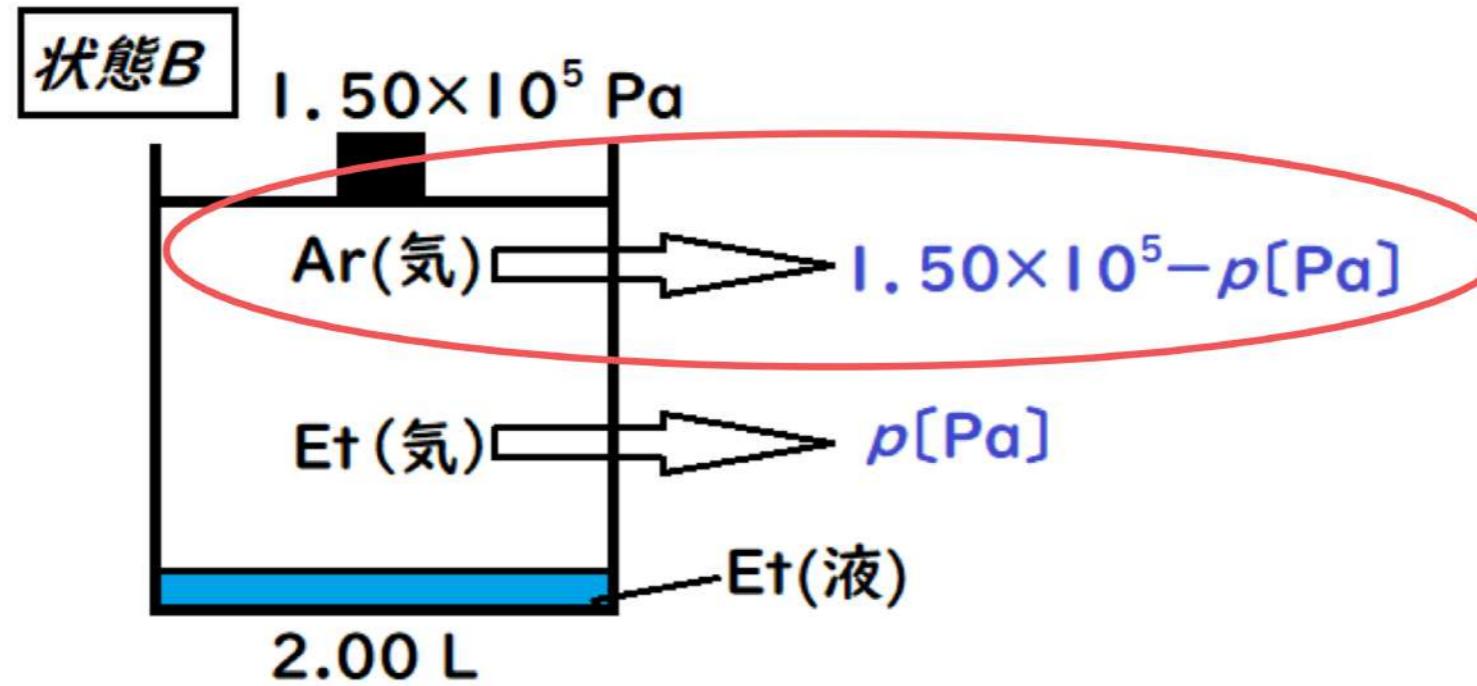
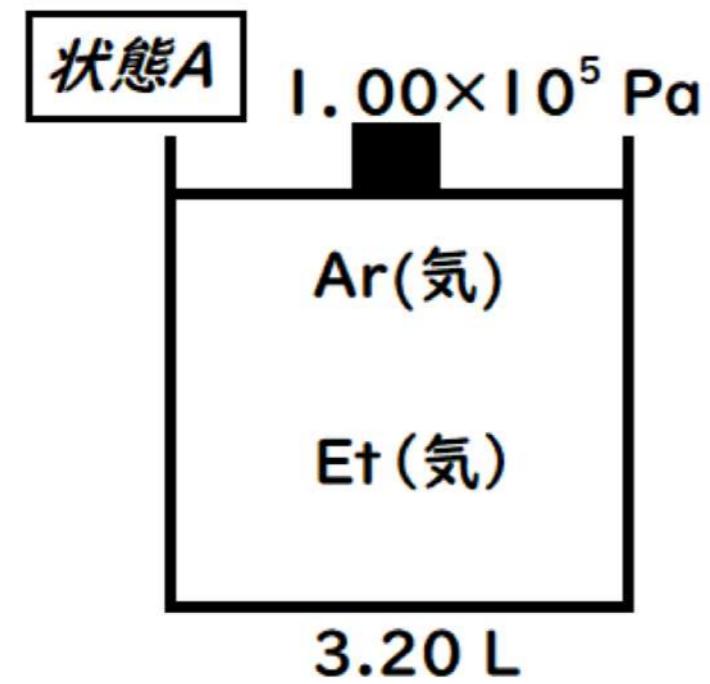


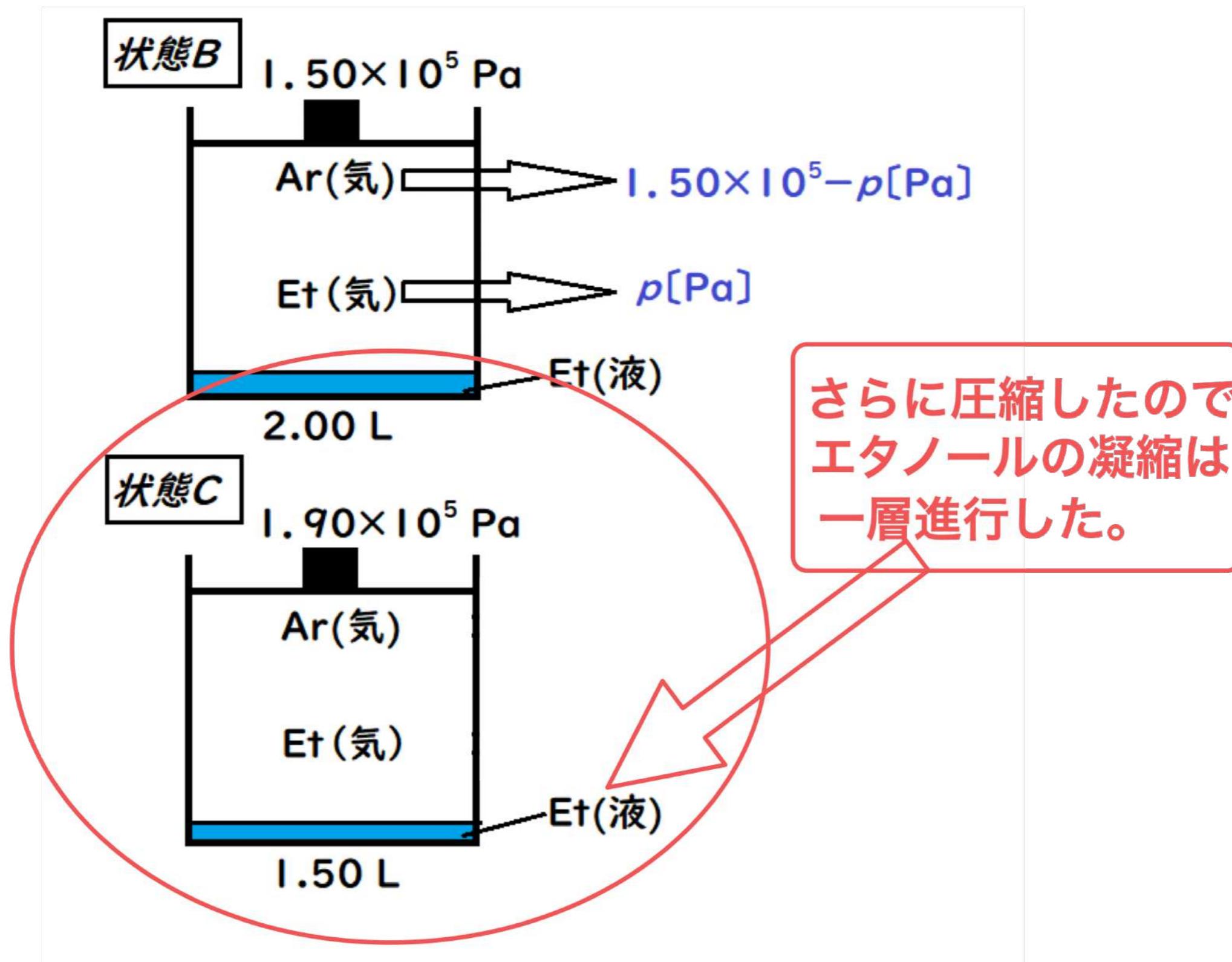
3.20 L

状態B $1.50 \times 10^5 \text{ Pa}$



2.00 L





状態B

$$1.50 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Ar(気)

$$1.50 \times 10^5 - p[\text{Pa}]$$

Et(気)

$$p[\text{Pa}]$$

Et(液)

2.00 L

状態C

$$1.90 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Ar(気)

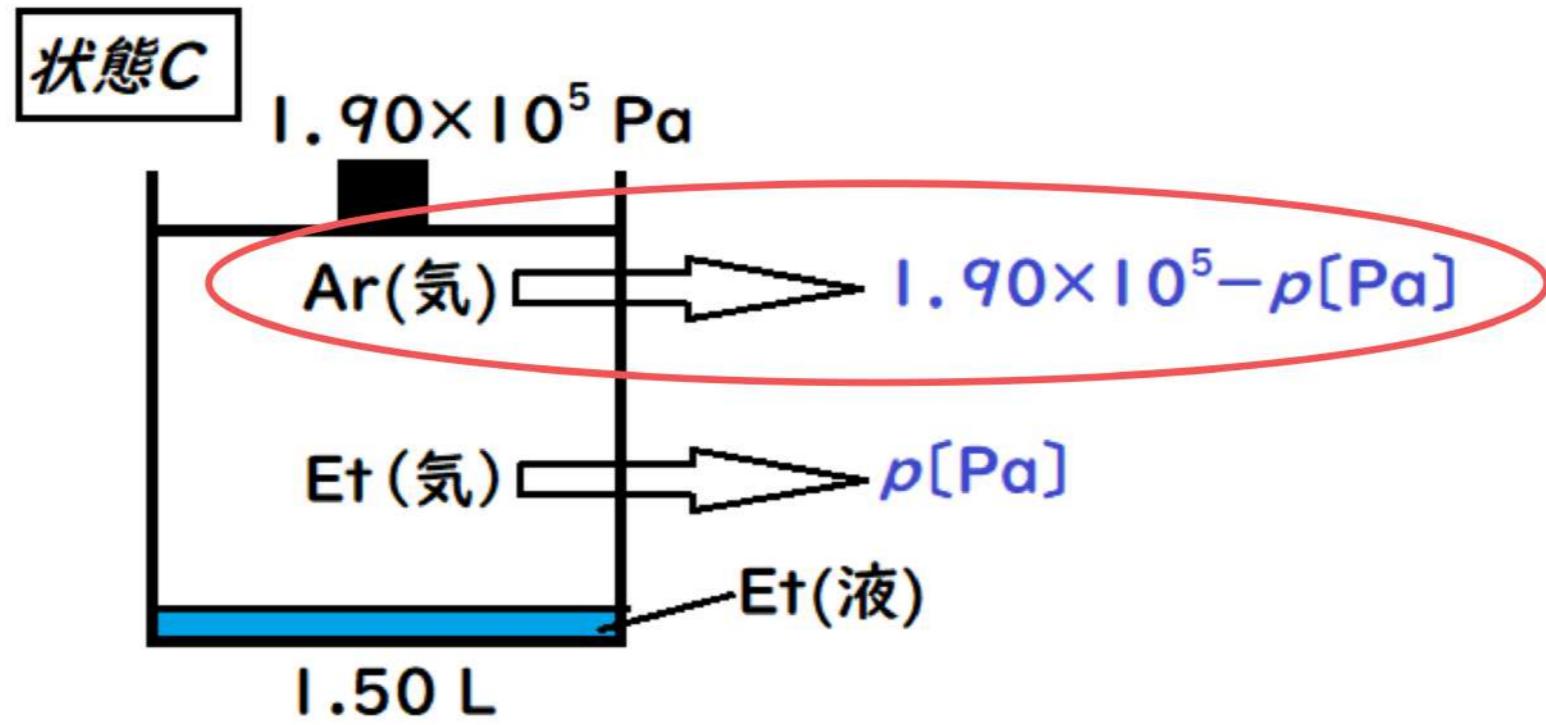
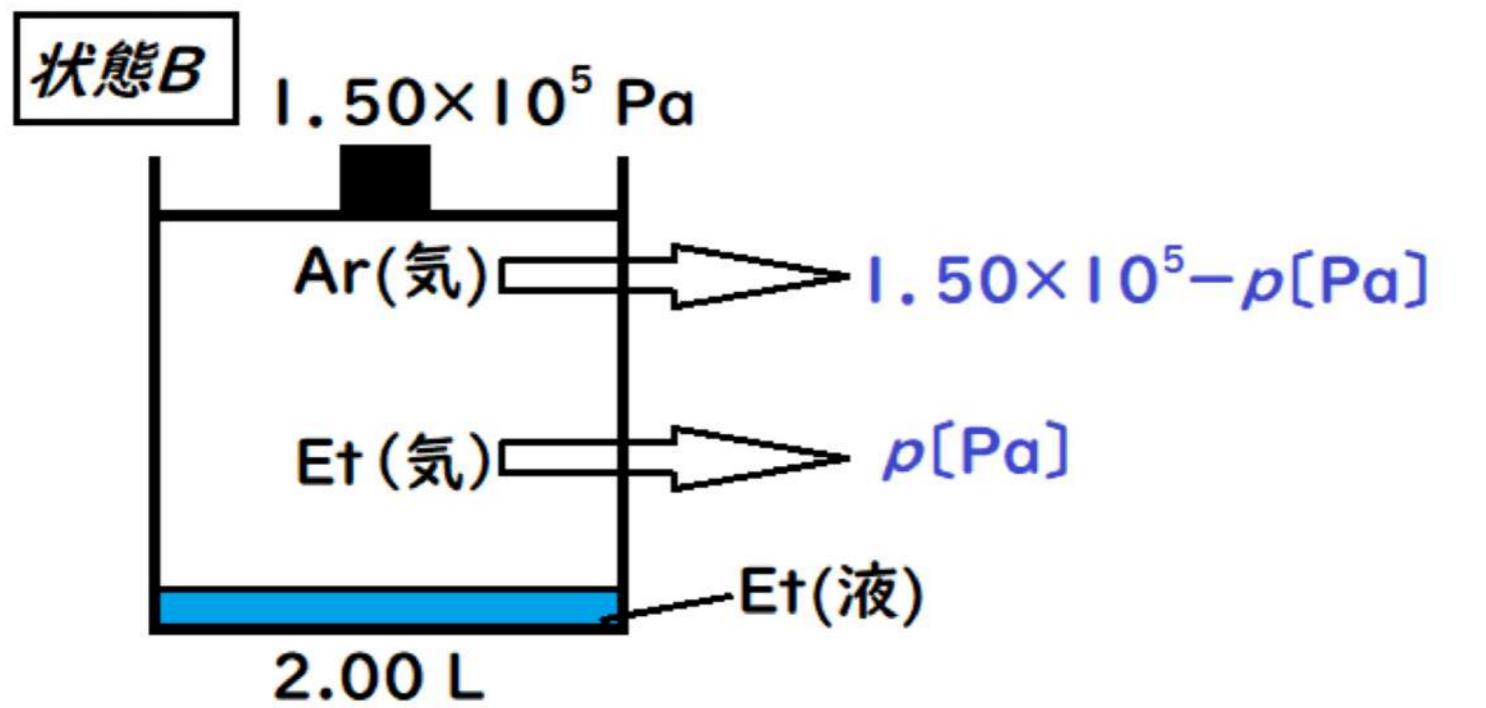
Et(気)

$$p[\text{Pa}]$$

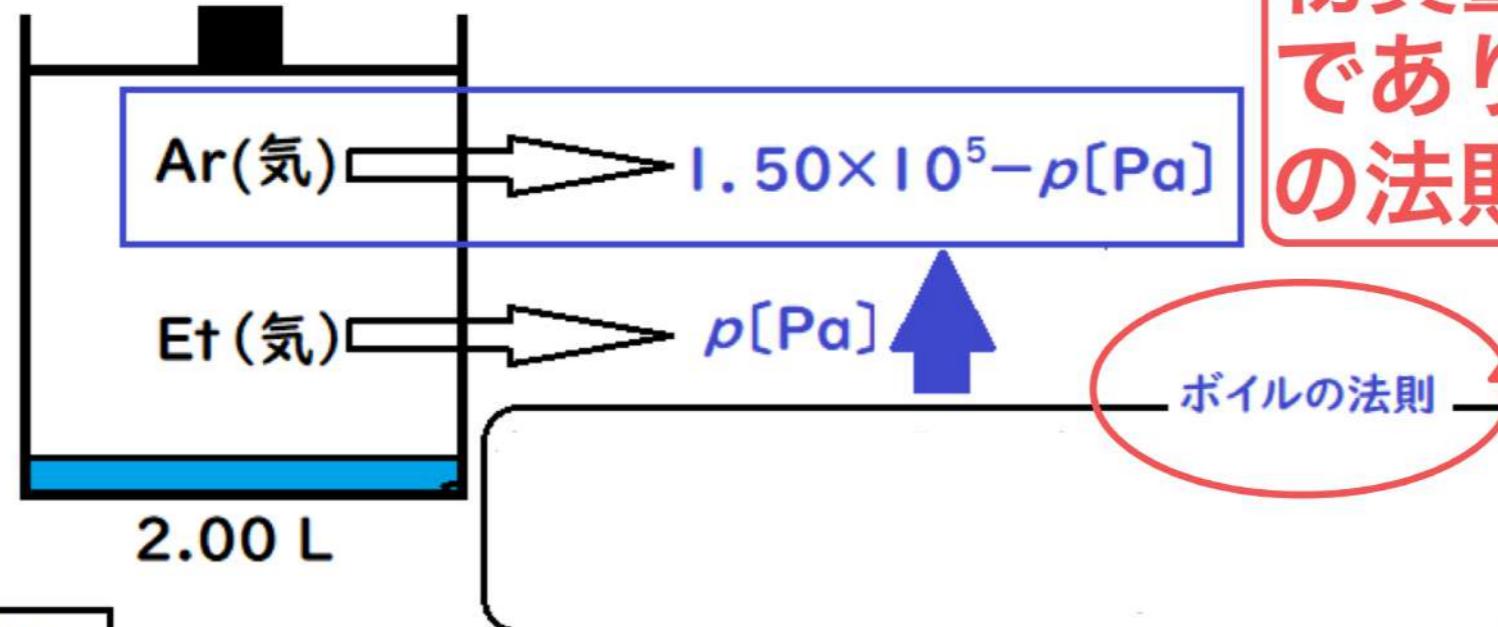
Et(液)

1.50 L

温度が一定であるから、
飽和蒸気圧は不变!!



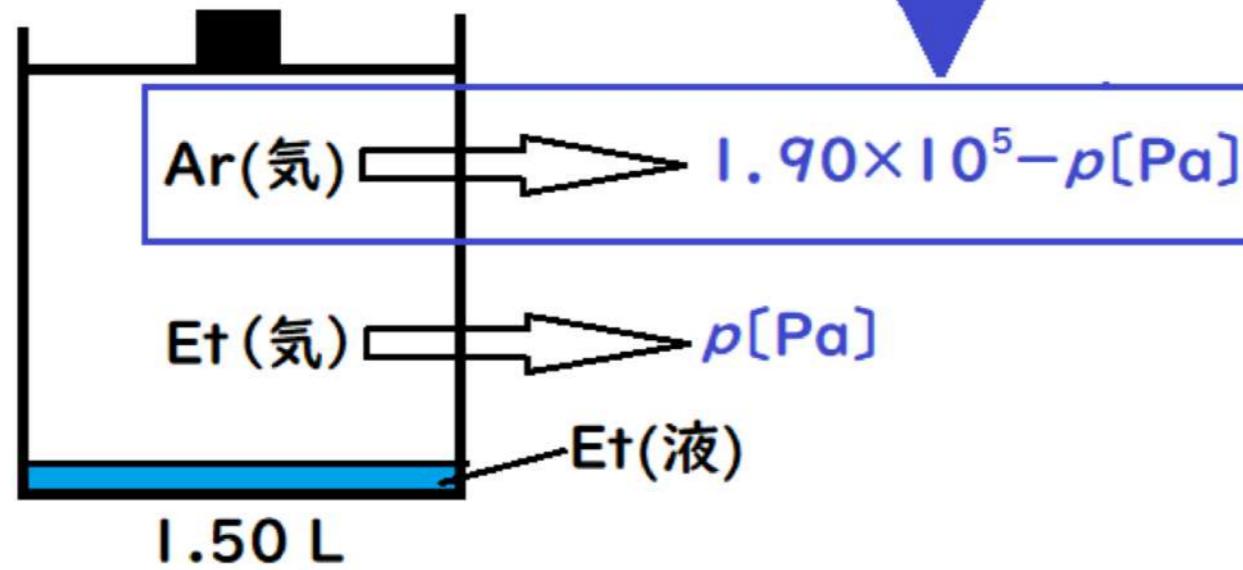
状態B $1.50 \times 10^5 \text{ Pa}$



Arについては
物質量が一定
であり、ボイル
の法則が成立!!

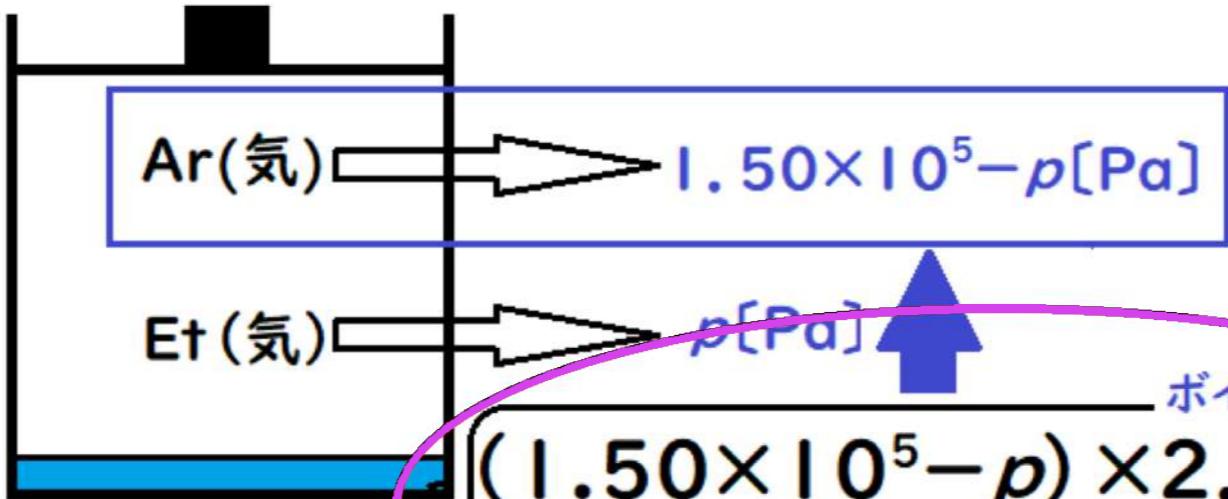
ボイルの法則

状態C $1.90 \times 10^5 \text{ Pa}$



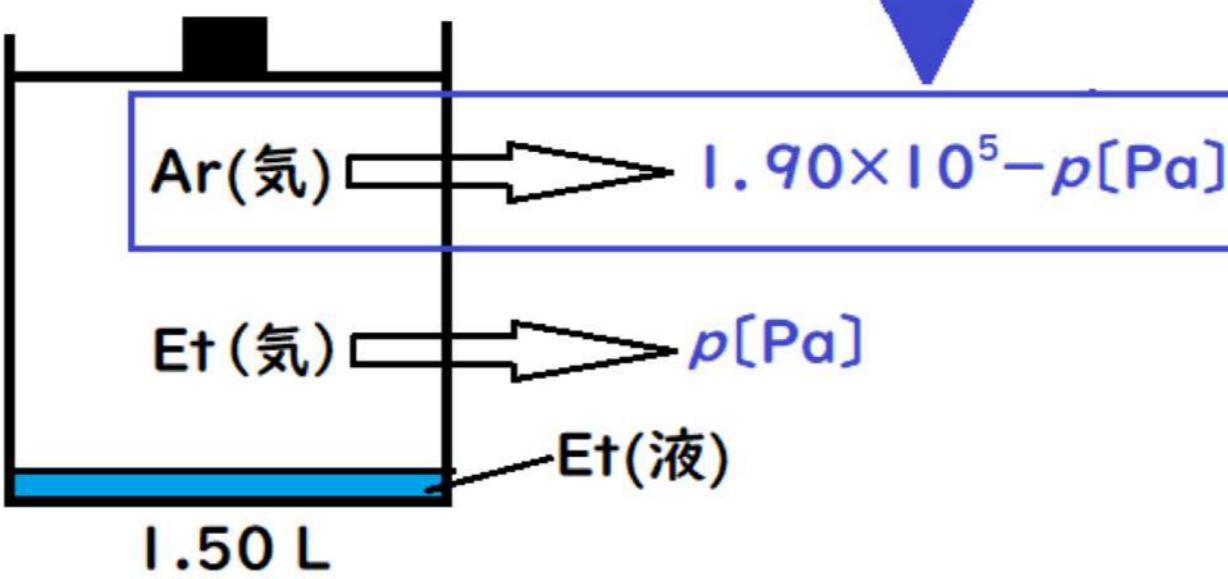
状態B

$$1.50 \times 10^5 \text{ Pa}$$



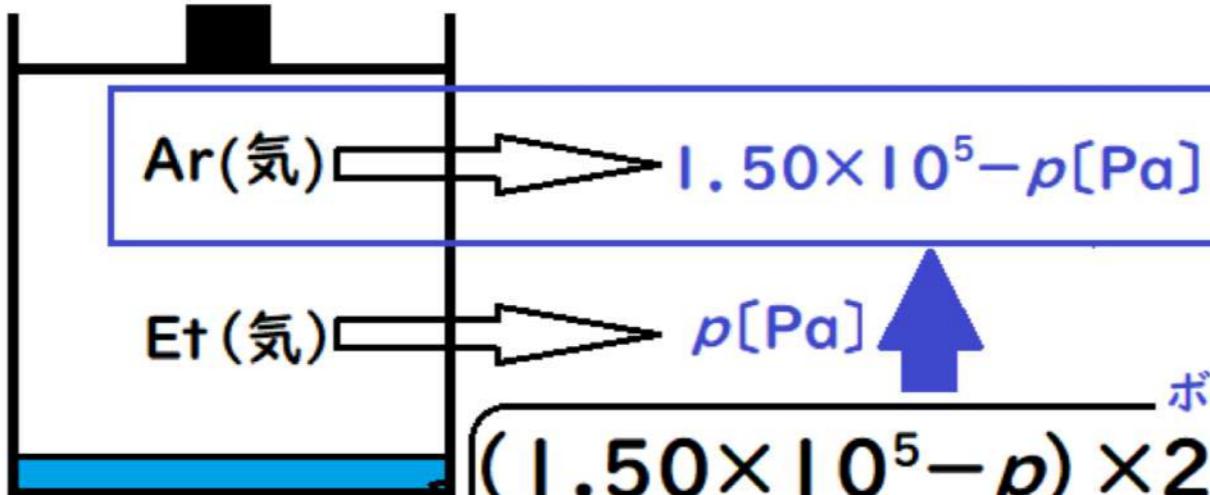
状態C

$$1.90 \times 10^5 \text{ Pa}$$



状態B

$$1.50 \times 10^5 \text{ Pa}$$



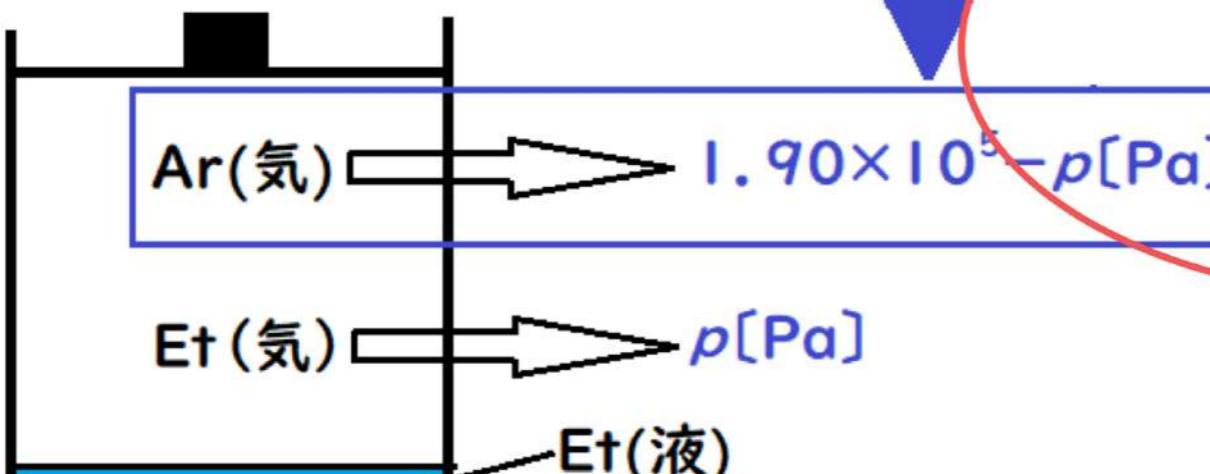
ボイルの法則

$$\begin{aligned} & (1.50 \times 10^5 - p) \times 2.00 \\ & = (1.90 \times 10^5 - p) \times 1.50 \end{aligned}$$

$$\therefore p = 3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

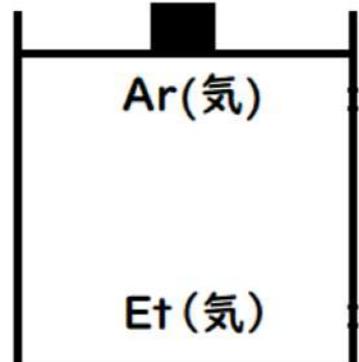
状態C

$$1.90 \times 10^5 \text{ Pa}$$

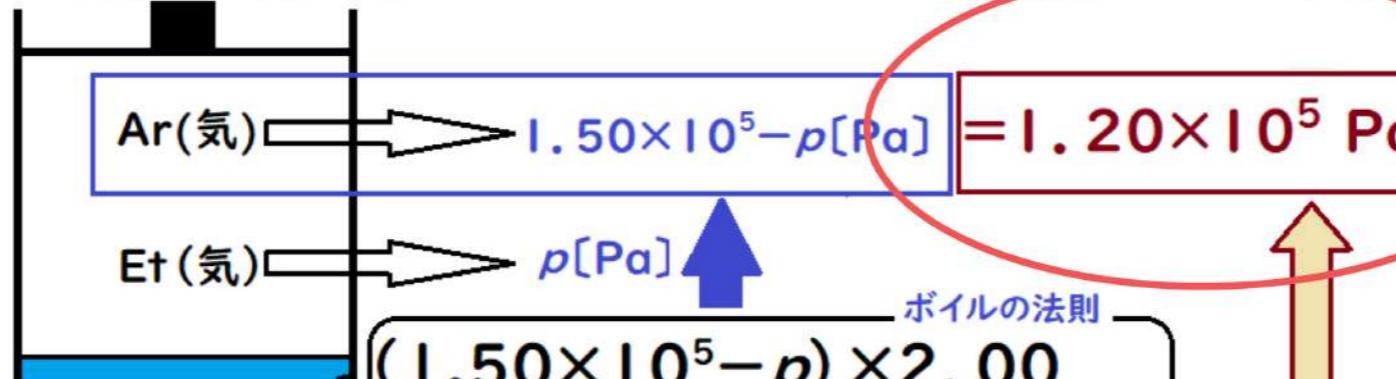


問 i の解答

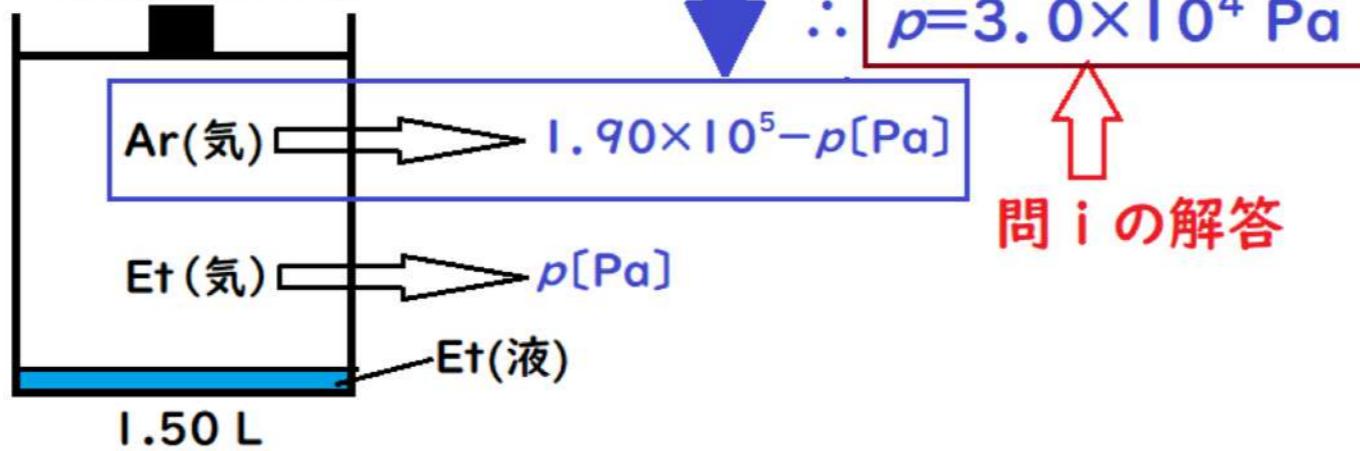
状態A $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$



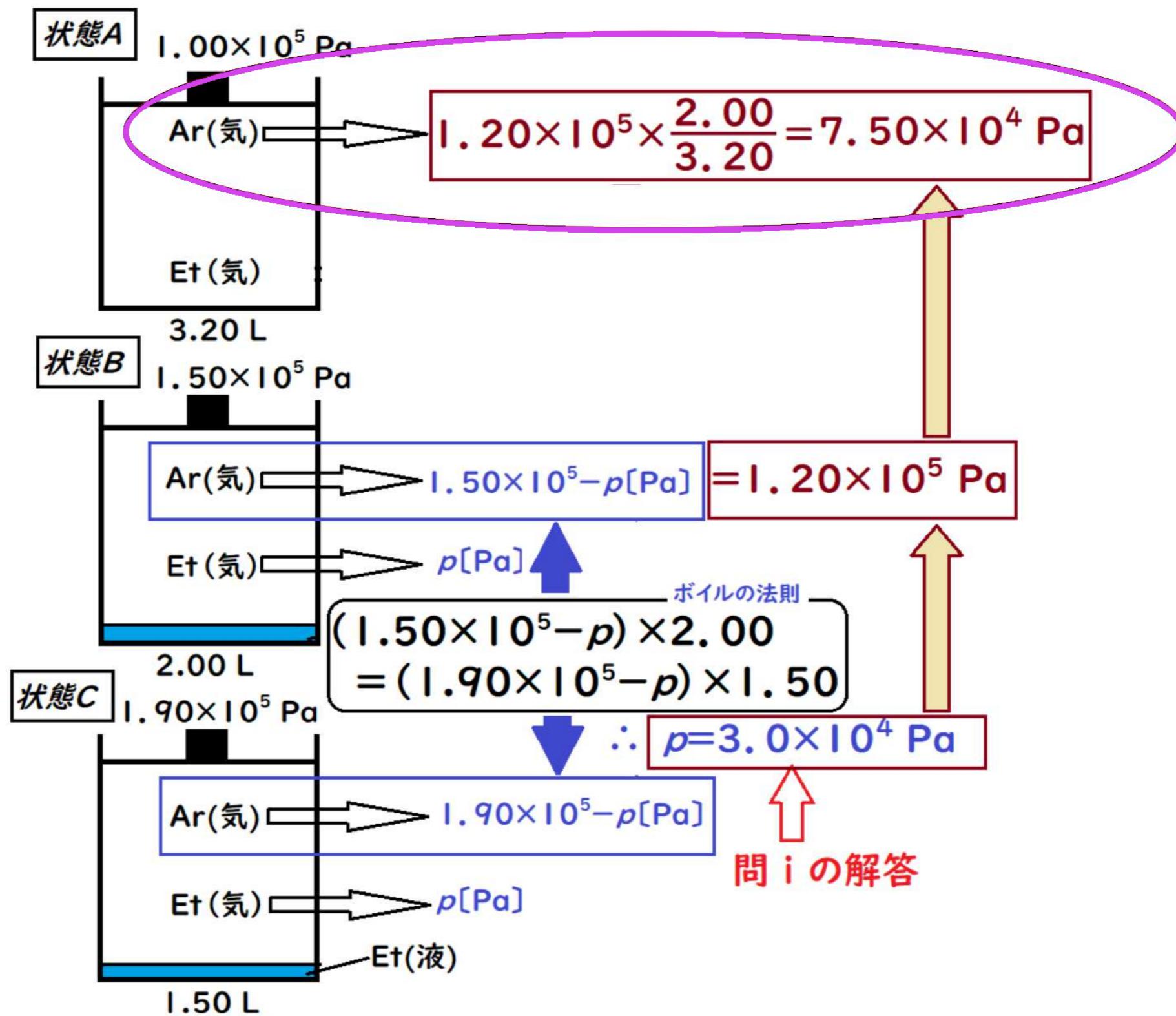
状態B $1.50 \times 10^5 \text{ Pa}$

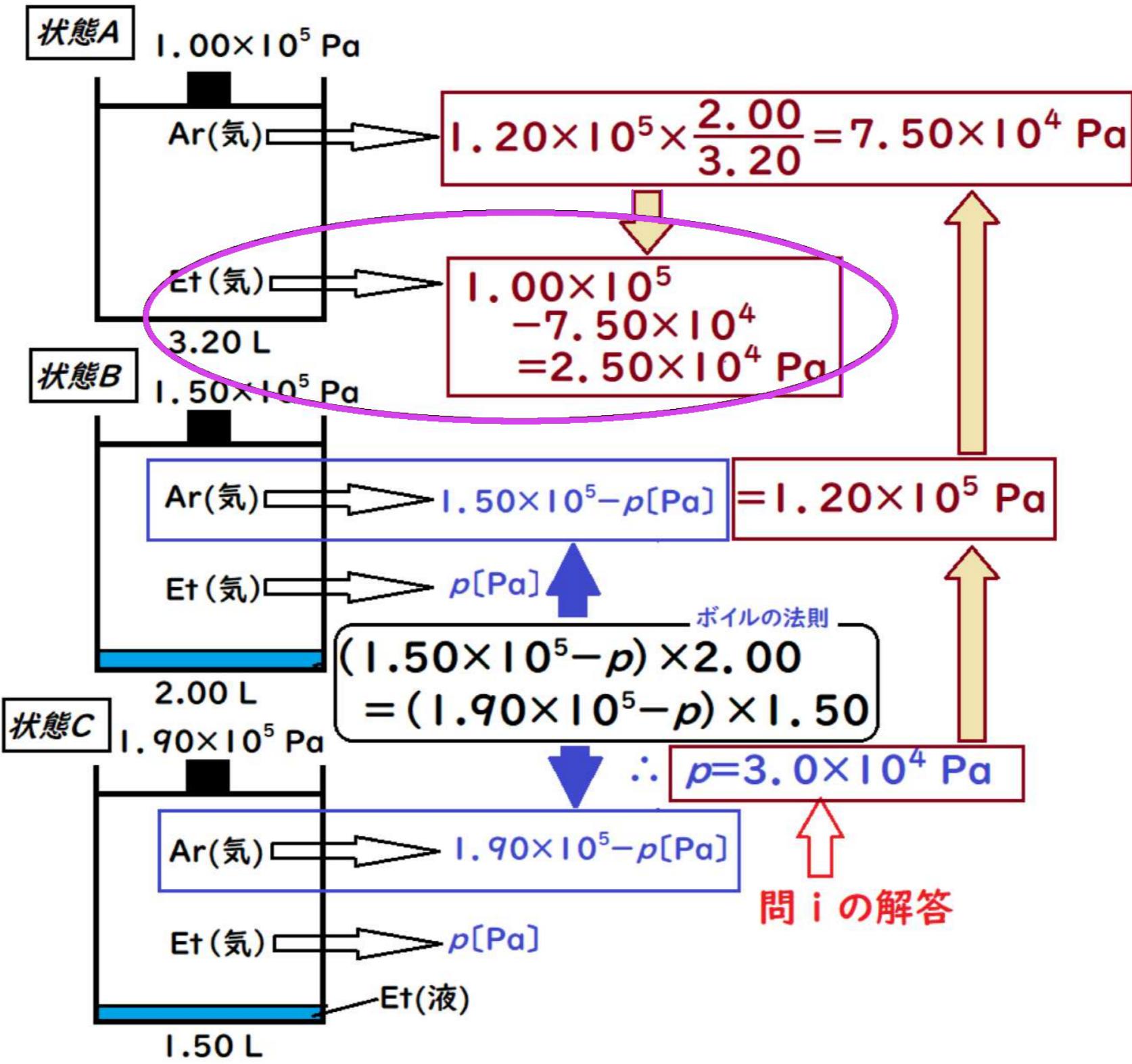


状態C $1.90 \times 10^5 \text{ Pa}$



問 i の解答





状態Aと状態C

気体状態の
E_tについて

	圧力	体積
状態A	$2.50 \times 10^4 \text{ Pa}$	3.20 L
状態C	$3.00 \times 10^4 \text{ Pa}$	1.50 L

状態Aと状態C

気体状態の
E_tについて

	圧力	体積
状態A	$2.50 \times 10^4 \text{ Pa}$	3.20 L
状態C	$3.00 \times 10^4 \text{ Pa}$	1.50 L

$n = \frac{PV}{RT}$ (RT は一定)より、物質量は圧力と体積の積に比例する。

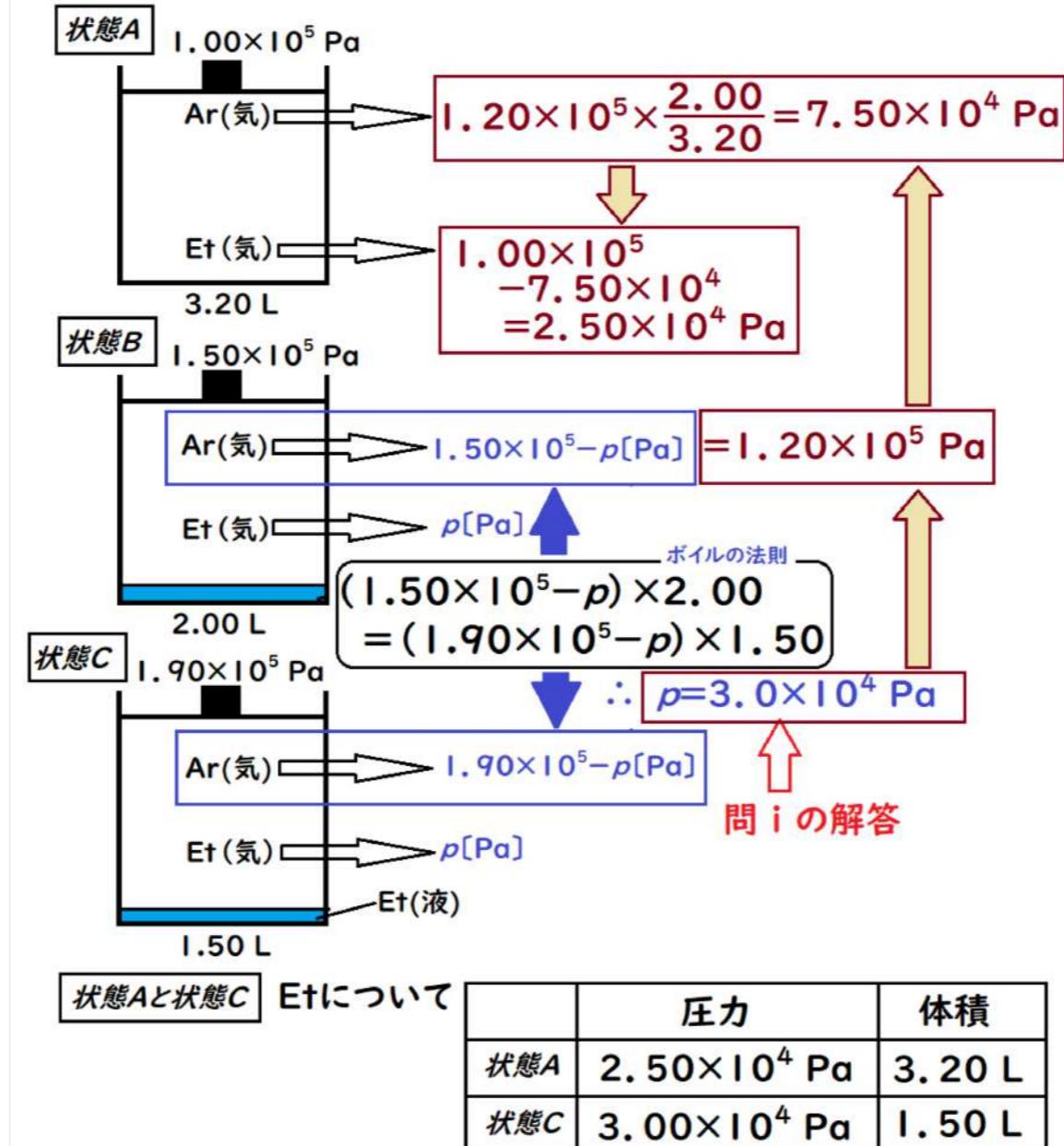
状態Aと状態C

気体状態の
E+について

	圧力	体積
状態A	$2.50 \times 10^4 \text{ Pa}$	3.20 L
状態C	$3.00 \times 10^4 \text{ Pa}$	1.50 L

$n = \frac{PV}{RT}$ (RT は一定)より、物質量は圧力と体積の積に比例する。

$$\frac{\text{状態Cの物質量}}{\text{状態Aの物質量}} = \frac{3.00 \times 10^4 \times 1.50}{2.50 \times 10^4 \times 3.20} = 0.5625 \quad \text{問 ii の解答}$$



$n = \frac{PV}{RT}$ (RT は一定)より、物質量は圧力と体積の積に比例する。

$$\frac{\text{状態Cの物質量}}{\text{状態Aの物質量}} = \frac{3.00 \times 10^4 \times 1.50}{2.50 \times 10^4 \times 3.20} = 0.5625 \text{ 問 ii の解答}$$

14

14

過剰条件もあるという警告か!?

① 元素分析値より、示性式(分子式)を求める。

$$\text{C:H:O} = \frac{6.66 \times \frac{12}{44}}{12} : \frac{1.80 \times \frac{2}{18}}{1} : \frac{4.80 - (1.8 + 0.2)}{16}$$
$$= 6:8:7 \quad (\text{式量: } 192)$$

よって、 $M_B \leq 300$ より、化合物Bの分子式: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$

① 元素分析値より、示性式(分子式)を求める。

$$\text{C:H:O} = \frac{6.66 \times \frac{12}{44}}{12} : \frac{1.80 \times \frac{2}{18}}{1} : \frac{4.80 - (1.8 + 0.2)}{16}$$
$$= 6:8:7 \quad (\text{式量: } 192)$$

よって、 $M_B \leq 300$ より、化合物Bの分子式: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$

① 元素分析値より、示性式(分子式)を求める。

$$\text{C:H:O} = \frac{6.66 \times \frac{12}{44}}{12} : \frac{1.80 \times \frac{2}{18}}{1} : \frac{4.80 - (1.8 + 0.2)}{16}$$
$$= 6:8:7 \quad (\text{式量: } 192)$$

よって、 $M_B \leq 300$ より、化合物Bの分子式: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

よって、 $M_B \leq 300$ より、化合物Bの分子式： $C_6H_8O_7$

② エステルAを加水分解したところBのみが得られた。

ここで消費された H_2O と生成したBの物質量比は

$$H_2O:B = \frac{9.60 - 8.88}{18} : \frac{9.60}{192} = 4:5$$

ことから、加水分解を次のように生じるものと考える。

鎖状エステルを考える。環状エステルの場合には用いる水と生成するBの物質量は同じ。

すると、 $n-1:n = 4:5 \quad \therefore n=5$

すなわち、エ斯特ルA = 本問の解答
 $= 5 \times C_6H_8O_7 - 4H_2O = C_{30}H_{32}O_{31}$

よって、 $M_B \leq 300$ より、化合物Bの分子式： $C_6H_8O_7$

② エステルAを加水分解したところBのみが得られた。

ここで消費された H_2O と生成したBの物質量比は

$$H_2O:B = \frac{9.60 - 8.88}{18} : \frac{9.60}{192} = 4:5$$

ことから、加水分解を次のように生じるものと考える。

鎖状エステルを考える。環状エステルの場合には用いる水と生成するBの物質量は同じ。



$$\text{すると、 } n-1:n = 4:5 \quad \therefore n=5$$

すなわち、エステルA = 本問の解答
 $= 5 \times C_6H_8O_7 - 4H_2O = C_{30}H_{32}O_{31}$

よって、 $M_B \leq 300$ より、化合物Bの分子式： $C_6H_8O_7$

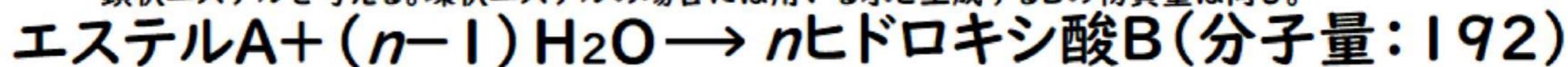
② エステルAを加水分解したところBのみが得られた。

ここで消費された H_2O と生成したBの物質量比は

$$H_2O:B = \frac{9.60 - 8.88}{18} : \frac{9.60}{192} = 4:5$$

ことから、加水分解を次のように生じるものと考える。

鎖状エステルを考える。環状エステルの場合には用いる水と生成するBの物質量は同じ。



すると、 $n-1:n = 4:5 \quad \therefore n=5$

すなわち、エステルA = 本問の解答

$$= 5 \times C_6H_8O_7 - 4H_2O = C_{30}H_{32}O_{31}$$

よって、 $M_B \leq 300$ より、化合物Bの分子式： $C_6H_8O_7$

② エステルAを加水分解したところBのみが得られた。

ここで消費された H_2O と生成したBの物質量比は

$$H_2O:B = \frac{9.60 - 8.88}{18} : \frac{9.60}{192} = 4:5$$

ことから、加水分解を次のように生じるものと考える。

鎖状エステルを考える。環状エステルの場合には用いる水と生成するBの物質量は同じ。

エステルA + $(n-1)H_2O \rightarrow n$ ヒドロキシ酸B(分子量：192)

すると、 $n-1:n = 4:5 \quad \therefore n=5$

すなわち、エステルA = 5ヒドロキシ酸B - 4 H_2O

本問の解答

$$= 5 \times C_6H_8O_7 - 4H_2O = C_{30}H_{32}O_{31}$$

ちなみに

③ エステルAを加水分解したところBのみが得られたことから
Bはヒドロキシ酸であろう。その分子式($C_6H_8O_7$)より
炭酸水素ナトリウムとの反応量について述べられていることから
大胆に 化合物B: $C_3H_4(COOH)_3(OH)$ と仮定する。

④ 炭酸水素ナトリウムとの反応に関する次の内容の記述

『化合物B ($4.80 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-5}$ mol) から
二酸化炭素 ($1.68 \times 10^{-3} = 7.5 \times 10^{-5}$ mol) が発生
する』は上記(②)の仮定に矛盾しない。

ちなみに

③ エステルAを加水分解したところBのみが得られたことからBはヒドロキシ酸であろう。その分子式($C_6H_8O_7$)より炭酸水素ナトリウムとの反応量について述べられていることから大胆に 化合物B: $C_3H_4(COOH)_3(OH)$ と仮定する。

④ 炭酸水素ナトリウムとの反応に関する次の内容の記述
『化合物B($4.80 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-5}$ mol)から二酸化炭素($1.68 \times 10^{-3} = 7.5 \times 10^{-5}$ mol)が発生する』は上記(②)の仮定に矛盾しない。

15

15

本解説では

(大胆な)推論と検証

を用いています。

ア. 1molのAを完全に燃焼させた。6molの二酸化炭素と5molの水が生成した。

→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_x$

ア. 1molのAの完全燃焼に7molの酸素を消費した。

→Cの燃焼に6mol+Hの燃焼に $0.5 \times 5_{\text{mol}} = 2.5$ mol → $7 - 2.5 = 4.5$ (O₂相当)

→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_3$

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は HOOC-C₅H₁₀O-OH
2つの枝分かれをもつ

ア. 1molのAを完全に燃焼させた。6molの二酸化炭素と5molの水が生成した。

→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_x$

ア. 1molのAの完全燃焼に7molの酸素を消費した。

→Cの燃焼に6mol+Hの燃焼に $0.5 \times 5_{\text{mol}} = 2.5$ mol → $7 - 2.5 = 4.5$ (O₂相当)

→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_3$

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は HOOC-C₅H₁₀O-OH
2つの枝分かれをもつ

ア. 1molのAを完全に燃焼させた。6molの二酸化炭素と5molの水が生成した。

→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_x$

ア. 1molのAの完全燃焼に7molの酸素を消費した。

→Cの燃焼に6mol+Hの燃焼に $0.5 \times 5_{\text{mol}} = 2.5$ (O₂相当)

→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_3$

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は HOOC-C₅H₁₀O-OH
2つの枝分かれをもつ

ア. 1molのAを完全に燃焼させた。6molの二酸化炭素と5molの水が生成した。

→化合物Aの分子式はC₆H₁₀O_x

ア. 1molのAの完全燃焼に7molの酸素を消費した。

→Cの燃焼に6mol+Hの燃焼に0.5×5mol=7=1.5(O₂相当)

→化合物Aの分子式はC₆H₁₀O₃

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は HOOC-C₅H₁₀O-OH
2つの枝分かれをもつ

ア. 1molのAを完全に燃焼させた。6molの二酸化炭素と5molの水が生成した。

→化合物Aの分子式はC₆H₁₀O_x

ア. 1molのAの完全燃焼に7molの酸素を消費した。

→Cの燃焼に6mol+Hの燃焼に0.5×5mol=7=1.5(O₂相当)

→化合物Aの分子式はC₆H₁₀O₃

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は HOOC-C₅H₁₀O-OH
2つの枝分かれをもつ

ア. 1molのAを完全に燃焼させた。6molの二酸化炭素と5molの水が生成した。

→化合物Aの分子式はC₆H₁₀O_x

ア. 1molのAの完全燃焼に7molの酸素を消費した。

→Cの燃焼に6mol+Hの燃焼に0.5×5mol=7=1.5(O₂相当)

→化合物Aの分子式はC₆H₁₀O₃

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は HOOC-C₅H₁₀O-OH
2つの枝分かれをもつ

ア. 1molのAを完全に燃焼させた。6molの二酸化炭素と5molの水が生成した。

→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_x$

ア. 1molのAの完全燃焼に7molの酸素を消費した。

→Cの燃焼に6mol+Hの燃焼に $0.5 \times 5_{\text{mol}} = 2.5$ mol → $7 - 2.5 = 4.5$ (O₂相当)

→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_3$

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は HOOC-C₅H₁₀O-OH
2つの枝分かれをもつ

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は HOOC-C₅H₁₀O-OH
2つの枝分かれをもつ

ウ. 十分に酸化すると、B(Aとは平衡)からCが生成した。
Cの分子量は162である。

→化合物Bは第一級アルコール構造をもつと仮定する。

→化合物Bの示性式は HOOC-C₄H₈O-CH₂-OH (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの示性式は HOOC-C₄H₈O-COOH (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの分子量は162(題意に一致); 仮定は正しい。

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は $\text{HOOC-C}_5\text{H}_{10}\text{O-OH}$
2つの枝分かれをもつ

ウ. 十分に酸化すると、B(Aとは平衡)からCが生成した。
Cの分子量は162である。

→化合物Bは第一級アルコール構造をもつと仮定する。

→化合物Bの示性式は $\text{HOOC-C}_4\text{H}_8\text{O-CH}_2\text{-OH}$ (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの示性式は $\text{HOOC-C}_4\text{H}_8\text{O-COOH}$ (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの分子量は162(題意に一致); 仮定は正しい。

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は $\text{HOOC-C}_5\text{H}_{10}\text{O-OH}$
2つの枝分かれをもつ

ウ. 十分に酸化すると、B(Aとは平衡)からCが生成した。
Cの分子量は162である。

→化合物Bは第一級アルコール構造をもつと仮定する。

→化合物Bの示性式は $\text{HOOC-C}_4\text{H}_8\text{O-CH}_2\text{-OH}$ (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの示性式は $\text{HOOC-C}_4\text{H}_8\text{O-COOH}$ (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの分子量は162(題意に一致); 仮定は正しい。

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は HOOC-C₅H₁₀O-OH
2つの枝分かれをもつ

ウ. 十分に酸化すると、B(Aとは平衡)からCが生成した。
Cの分子量は162である。

→化合物Bは第一級アルコール構造をもつと仮定する。

→化合物Bの示性式は HOOC-C₄H₈O-CH₂-OH (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの示性式は HOOC-C₄H₈O-COOH (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの分子量は162(題意に一致); 仮定は正しい。

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。

→化合物Aの構造は



→化合物Bの示性式は $\text{HOOC-C}_5\text{H}_{10}\text{O-OH}$
2つの枝分かれをもつ

ウ. 十分に酸化すると、B(Aとは平衡)からCが生成した。
Cの分子量は162である。

→化合物Bは第一級アルコール構造をもつと仮定する。

→化合物Bの示性式は $\text{HOOC-C}_4\text{H}_8\text{O-CH}_2\text{-OH}$
2つの枝分かれをもつ (仮定)

→化合物Cの示性式は $\text{HOOC-C}_4\text{H}_8\text{O-COOH}$
2つの枝分かれをもつ (仮定)

→化合物Cの分子量は162(題意に一致); 仮定は正しい。

→化合物Cの示性式は HOOC-C₄H₈O-COOH (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの分子量は162(題意に一致); 仮定は正しい。

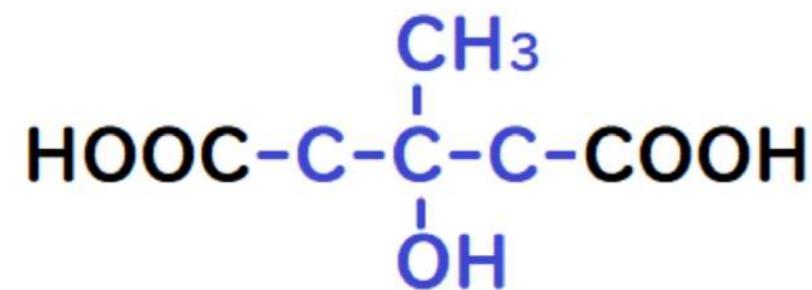
- エ、オ.
- ① A,Bは不斉炭素原子をもち、Cはもたない。
 - ② 化合物Cはメチル基をもつ。
 - ③ 化合物Cはナトリウムと反応する。

A、Bがもつ
→①より、Cは不斉炭素原子を中心に対称的な構造をもつ。
2つの枝分かれをもつ

→②より、Cは炭素原子を末端とする側鎖をもつ。

→③より、Cはウで酸化されなかった第3級アルコール構造をもつ。

最も妥当な構造として
→Cの可能性として次のような構造が考えられる。



→化合物Cの示性式は $\text{HOOC}-\underset{\substack{\text{2つの枝分かれをもつ} \\ \text{A, Bがもつ}}}{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}}-\text{COOH}$ (仮定)

→化合物Cの分子量は162(題意に一致); 仮定は正しい。

エ、オ. ① A,Bは不斉炭素原子をもち、Cはもたない。

② 化合物Cはメチル基をもつ。

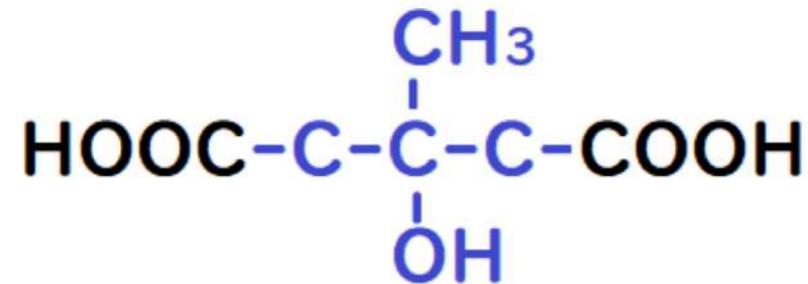
③ 化合物Cはナトリウムと反応する。

→①より、Cは不斉炭素原子を中心に対称的な構造をもつ。
2つの枝分かれをもつ

→②より、Cは炭素原子を末端とする側鎖をもつ。

→③より、Cは^{まで酸化されなかった}第3級アルコール構造をもつ。

最も妥当な構造として
→Cの可能性として次のような構造が考えられる。



→化合物Cの示性式は HOOC-C₄H₈O-COOH(仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの分子量は162(題意に一致);仮定は正しい。

エ、オ. ① A,Bは不斉炭素原子をもち、Cはもたない。

② 化合物Cはメチル基をもつ。

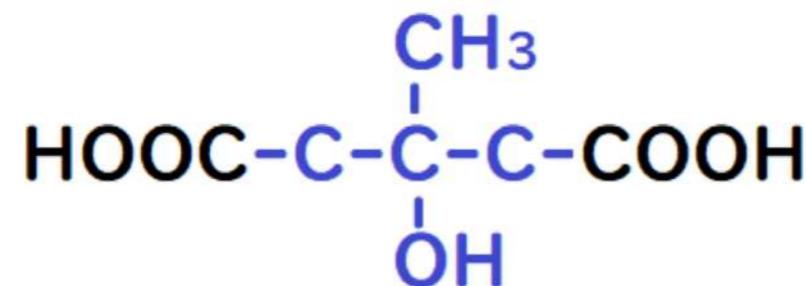
③ 化合物Cはナトリウムと反応する。

→①より、Cは不斉炭素原子を中心に対称的な構造をもつ。
A、B がもつ
2つの枝分かれをもつ

→②より、Cは炭素原子を末端とする側鎖をもつ。

→③より、Cはウで酸化されなかった第3級アルコール構造をもつ。

最も妥当な構造として
→Cの可能性として次のような構造が考えられる。



→化合物Cの示性式は HOOC-C₄H₈O-COOH (仮定)
2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの分子量は162(題意に一致);仮定は正しい。

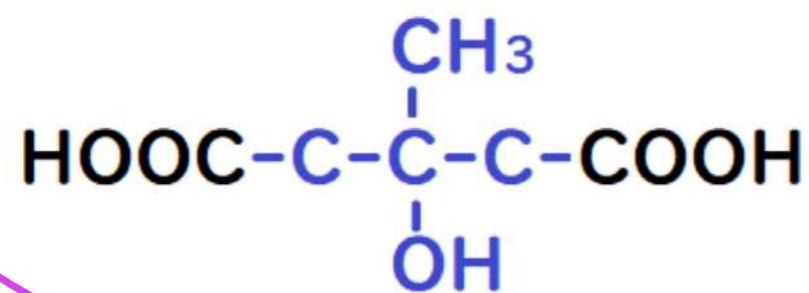
- エ、オ.
- ① A,Bは不斉炭素原子をもち、Cはもたない。
 - ② 化合物Cはメチル基をもつ。
 - ③ 化合物Cはナトリウムと反応する。

A、Bがもつ
→①より、Cは不斉炭素原子を中心に対称的な構造をもつ。
2つの枝分かれをもつ

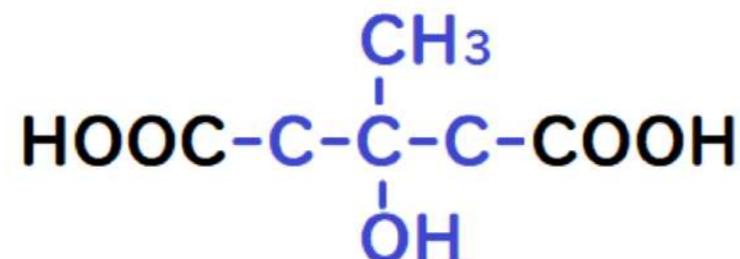
→②より、Cは炭素原子を末端とする側鎖をもつ。

→③より、Cは^{で酸化されなかった}第3級アルコール構造をもつ。

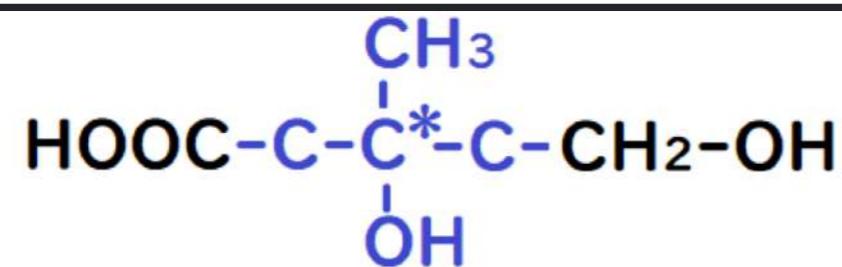
最も妥当な構造として
→Cの可能性として次のような構造が考えられる。



最も妥当な構造として
→Cの可能性として次のような構造が考えられる。

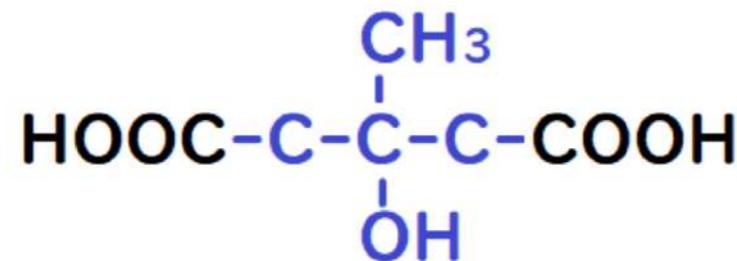


検証. これから予想される次のBの構造は題意に一致する。

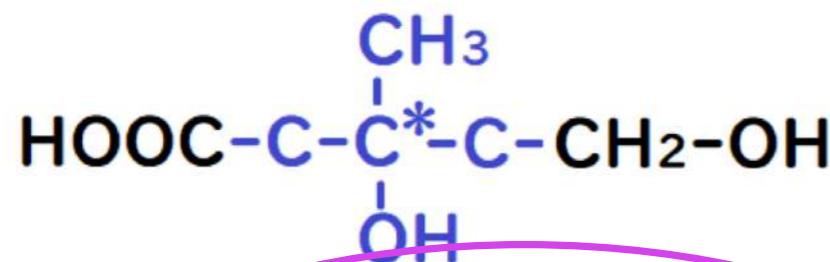


検証. これから予想される次のAの構造は題意に一致する。

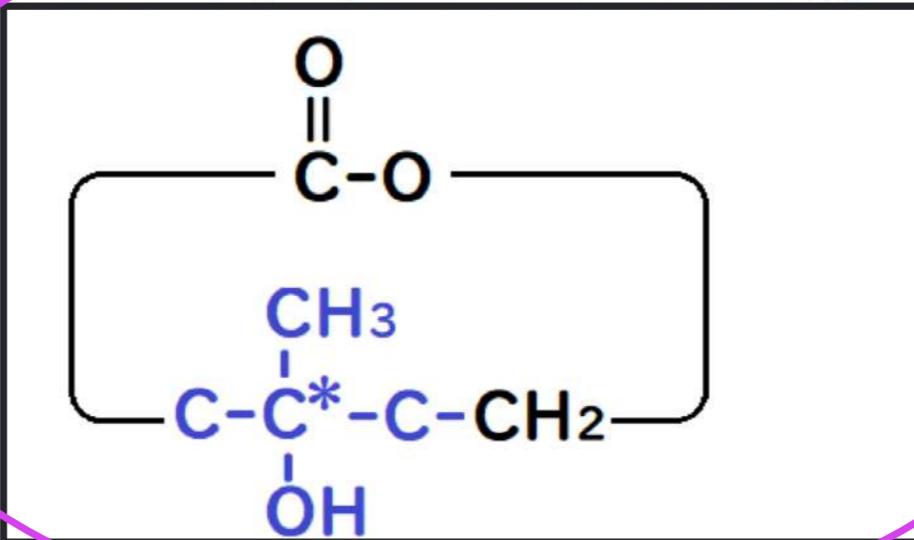
最も妥当な構造として
→Cの可能性として次のような構造が考えられる。



検証。これから予想される次のBの構造は題意に一致する。



検証。これから予想される次のAの構造は題意に一致する。



ア. 1molのAを完全に燃焼させた。6molの二酸化炭素と5molの水が生成した。

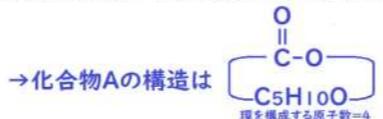
→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_x$

ア. 1molのAの完全燃焼に7molの酸素を消費した。

→Cの燃焼に $6_{\text{mol}} + H$ の燃焼に $0.5 \times 5_{\text{mol}} - 7 = 1.5$ (O_2 相当)

→化合物Aの分子式は $C_6H_{10}O_3$

イ. Aは6員環エステル。Bはその加水分解生成物。



→化合物Bの示性式は $\text{HOOC}-C_5H_{10}O-\text{OH}$

2つの枝分かれをもつ

ウ. 十分に酸化すると、B(Aとは平衡)からCが生成した。

Cの分子量は162である。

→化合物Bは第一級アルコール構造をもつと仮定する。

→化合物Bの示性式は $\text{HOOC}-C_4H_8O-\text{CH}_2-\text{OH}$ (仮定)

2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの示性式は $\text{HOOC}-C_4H_8O-\text{COOH}$ (仮定)

2つの枝分かれをもつ

→化合物Cの分子量は162(題意に一致); 仮定は正しい。

エ、オ. ① A,Bは不斉炭素原子をもち、Cはもたない。

② 化合物Cはメチル基をもつ。

③ 化合物Cはナトリウムと反応する。

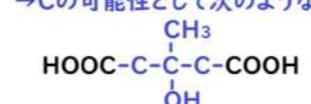
→①より、Cは不斉炭素原子を中心に対称的な構造をもつ。
2つの枝分かれをもつ

→②より、Cは炭素原子を末端とする側鎖をもつ。

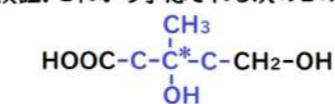
→③より、Cは今まで酸化されなかつた第3級アルコール構造をもつ。

最も妥当な構造として

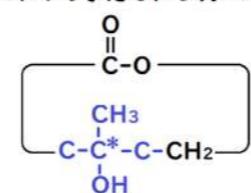
→Cの可能性として次のような構造が考えられる。



検証. これから予想される次のBの構造は題意に一致する。



検証. これから予想される次のAの構造は題意に一致する。



3

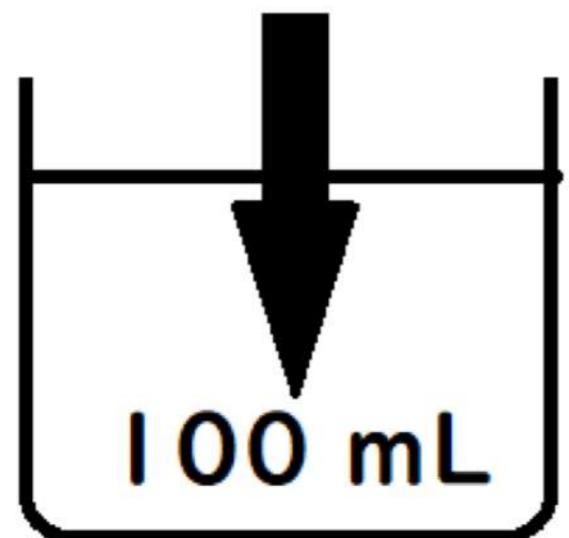


3

反応量の基本的な問題

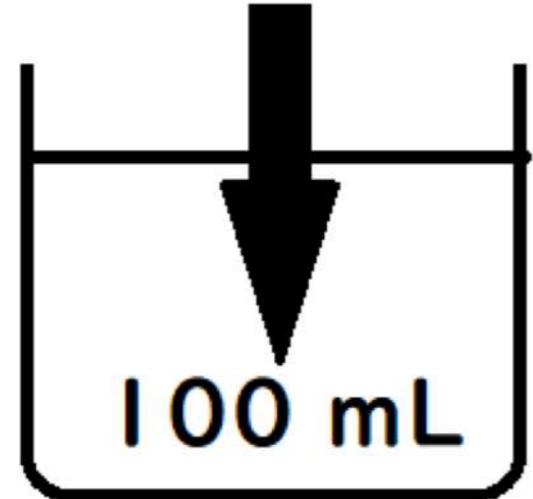
問 i

$$\frac{1.07}{214} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

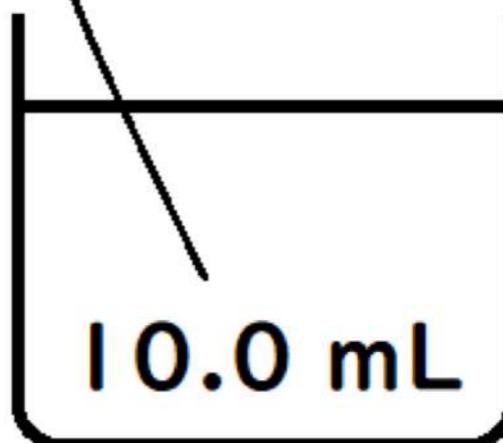


問 i

$$\frac{1.07}{214} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

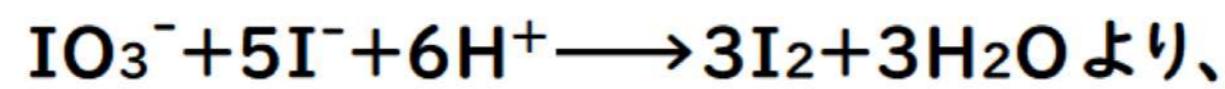
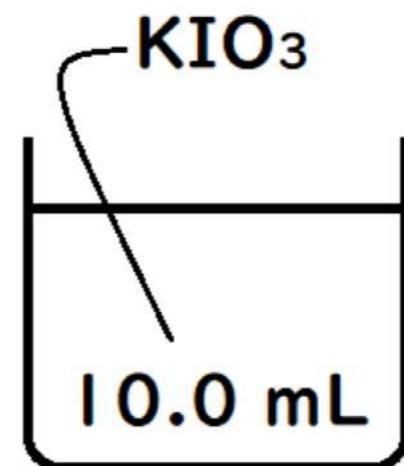
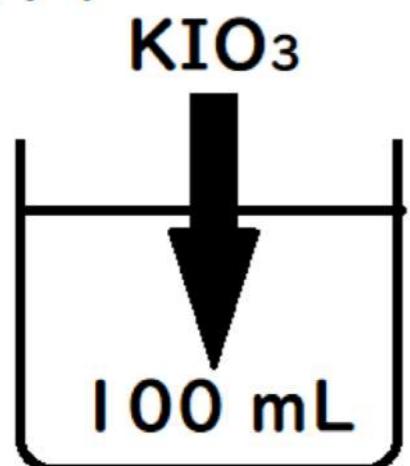


5.0 × 10⁻⁴ mol

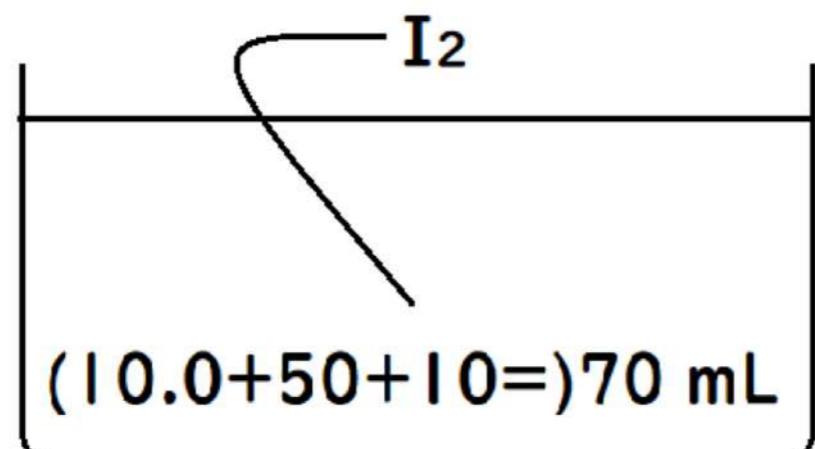


問 i

$$\frac{1.07}{214} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

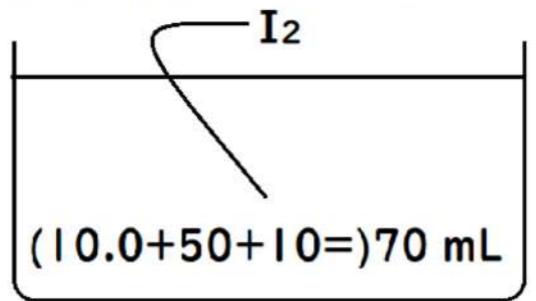
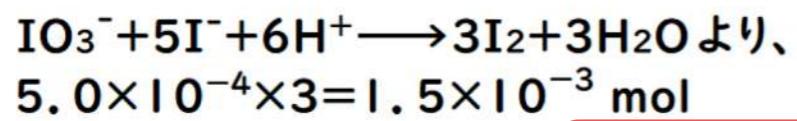
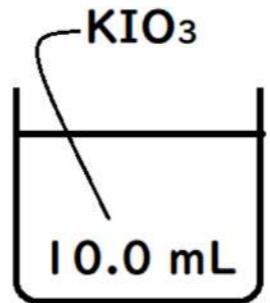
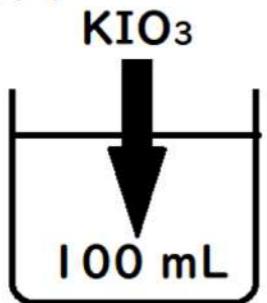


$$5.0 \times 10^{-4} \times 3 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



問 i

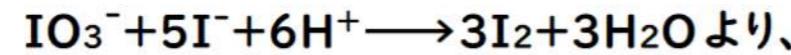
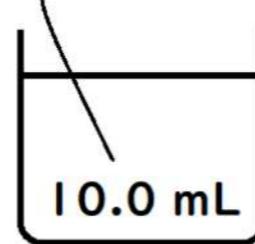
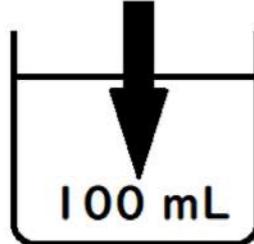
$$\frac{1.07}{214} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



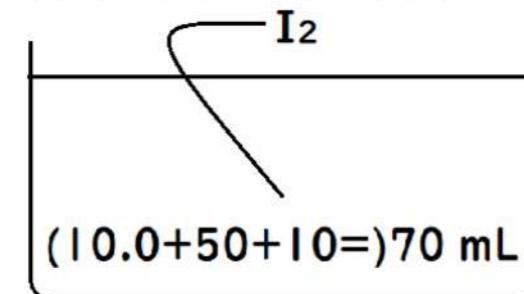
滴定に必要なNa₂S₂O₃は、
$$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$
より、
$$1.5 \times 10^{-3} \times 2 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

問 i

$$\frac{1.07}{214} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$



$$5.0 \times 10^{-4} \times 3 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



滴定に必要なNa₂S₂O₃は、
 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ より、
 $1.5 \times 10^{-3} \times 2 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

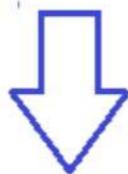
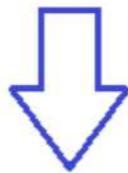
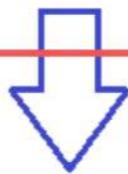
よって滴下量を x [mL] とおくと、

$$3.0 \times 10^{-3} = 0.10 \times \frac{x}{1000}$$

$$\therefore x = 30 \text{ mL}$$
 解答

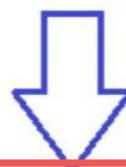
問 ii

滴定に用いた $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は、 $0.10 \times \frac{3.0}{1000} \text{ mol}$



問 ii

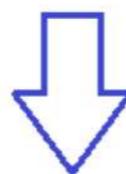
滴定に用いた $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は、 $0.10 \times \frac{3.0}{1000} \text{ mol}$



ポビドンヨード液中の I_2 は、

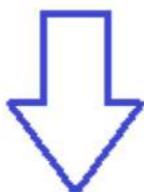


$$0.10 \times \frac{3.0}{1000} \times \frac{1}{2} \text{ mol / 5.0 mL}$$



問 ii

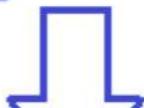
滴定に用いた $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は、 $0.10 \times \frac{3.0}{1000} \text{ mol}$



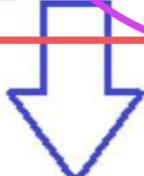
ポビドンヨード液中の I_2 は、



$$0.10 \times \frac{3.0}{1000} \times \frac{1}{2} \text{ mol} / 5.0 \text{ mL}$$



$$0.10 \times \frac{3.0}{1000} \times \frac{1}{2} \times 254 \times 10^3 \text{ mg} / 5.0 \text{ mL}$$



問 ii

滴定に用いた $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は、 $0.10 \times \frac{3.0}{1000} \text{ mol}$



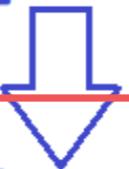
ポビドンヨード液中の I_2 は、



$$0.10 \times \frac{3.0}{1000} \times \frac{1}{2} \text{ mol} / 5.0 \text{ mL}$$



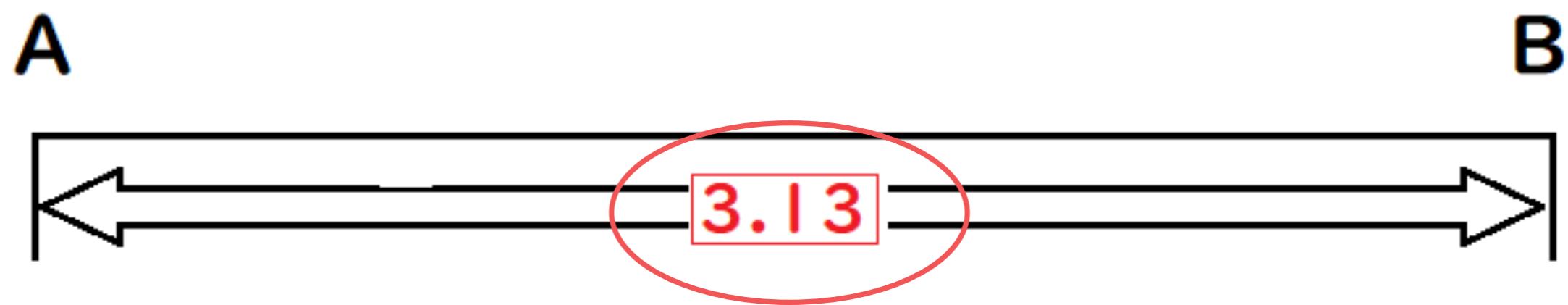
$$0.10 \times \frac{3.0}{1000} \times \frac{1}{2} \times 254 \times 10^3 \text{ mg} / 5.0 \text{ mL}$$

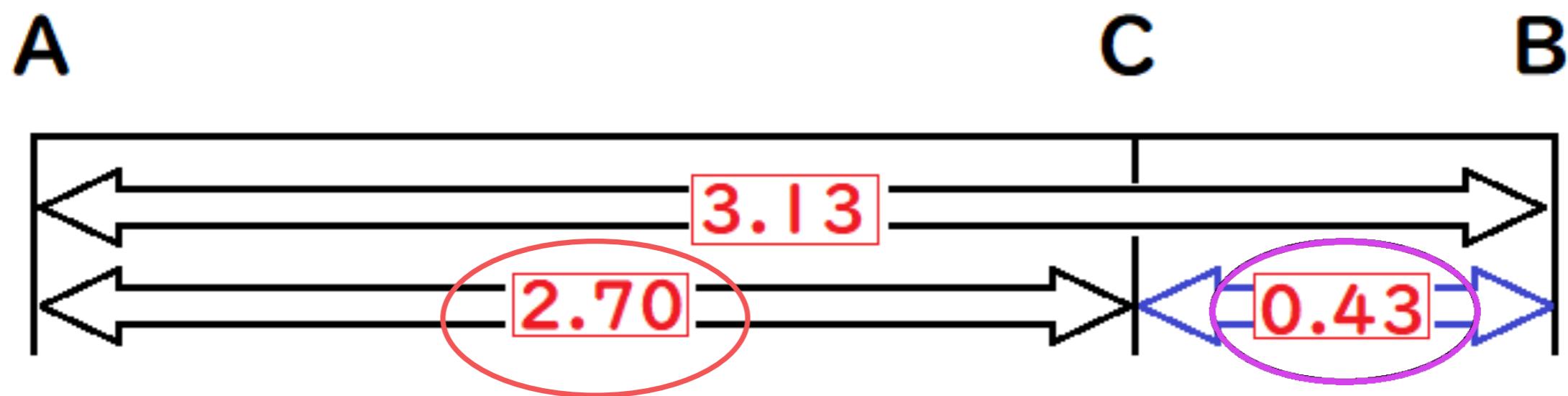


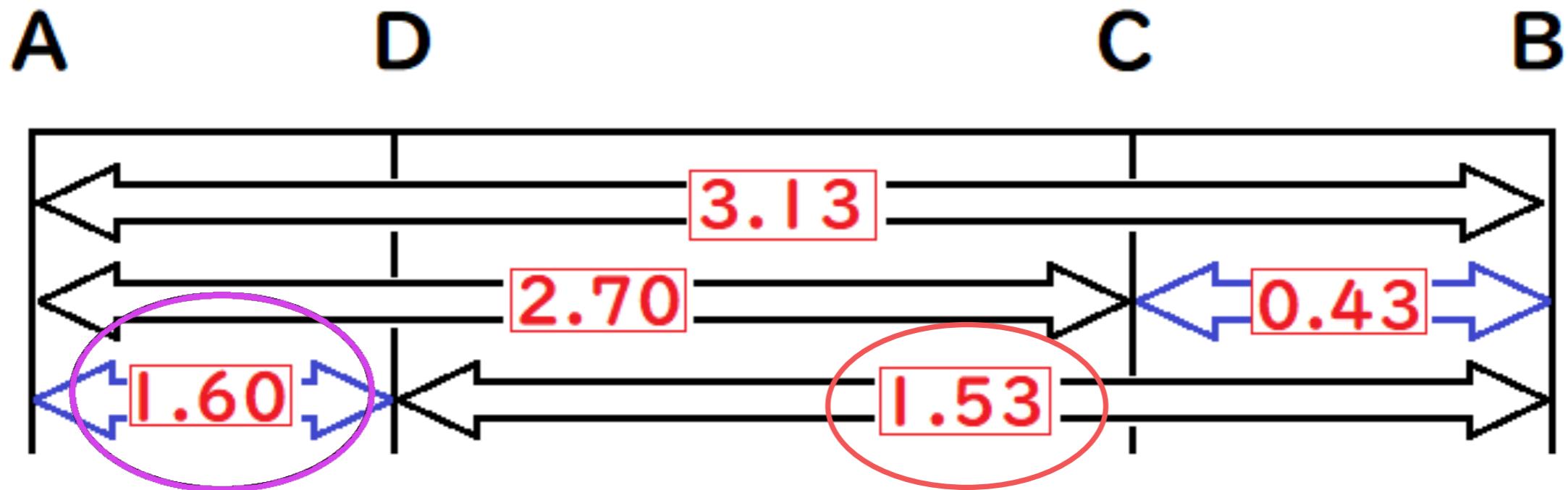
$$\frac{0.10 \times \frac{3.0}{1000} \times \frac{1}{2} \times 254 \times 10^3}{5.0} = 7.62 \text{ mg/mL}$$

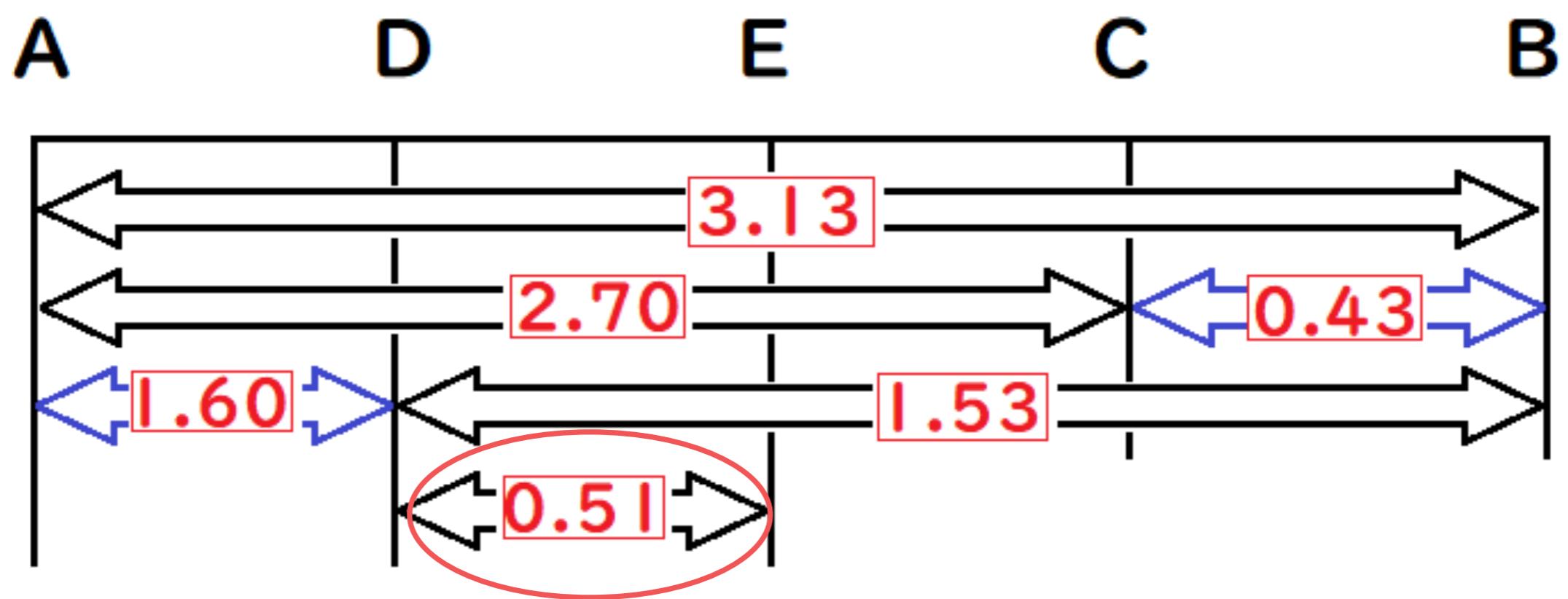
解答

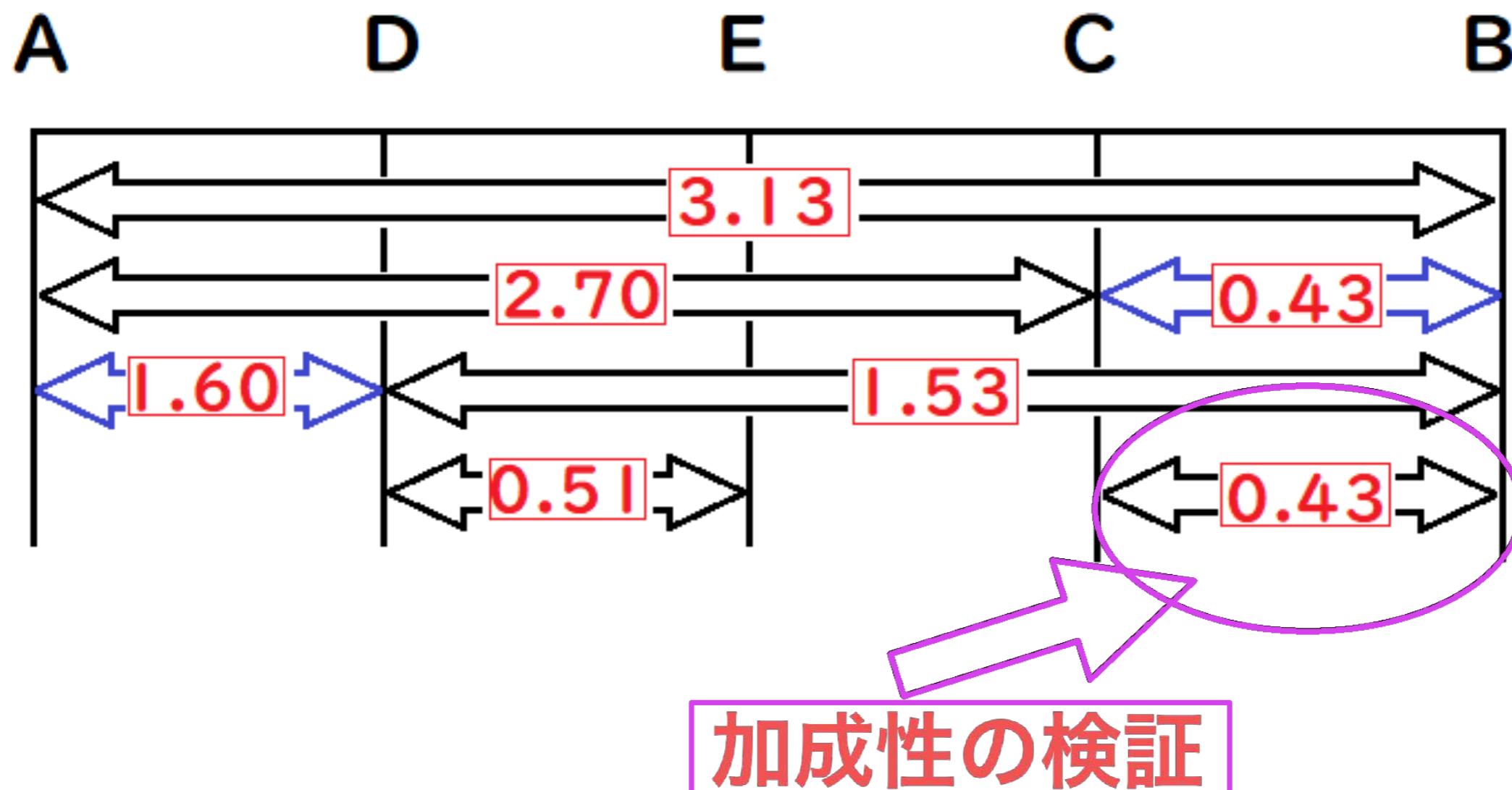
4

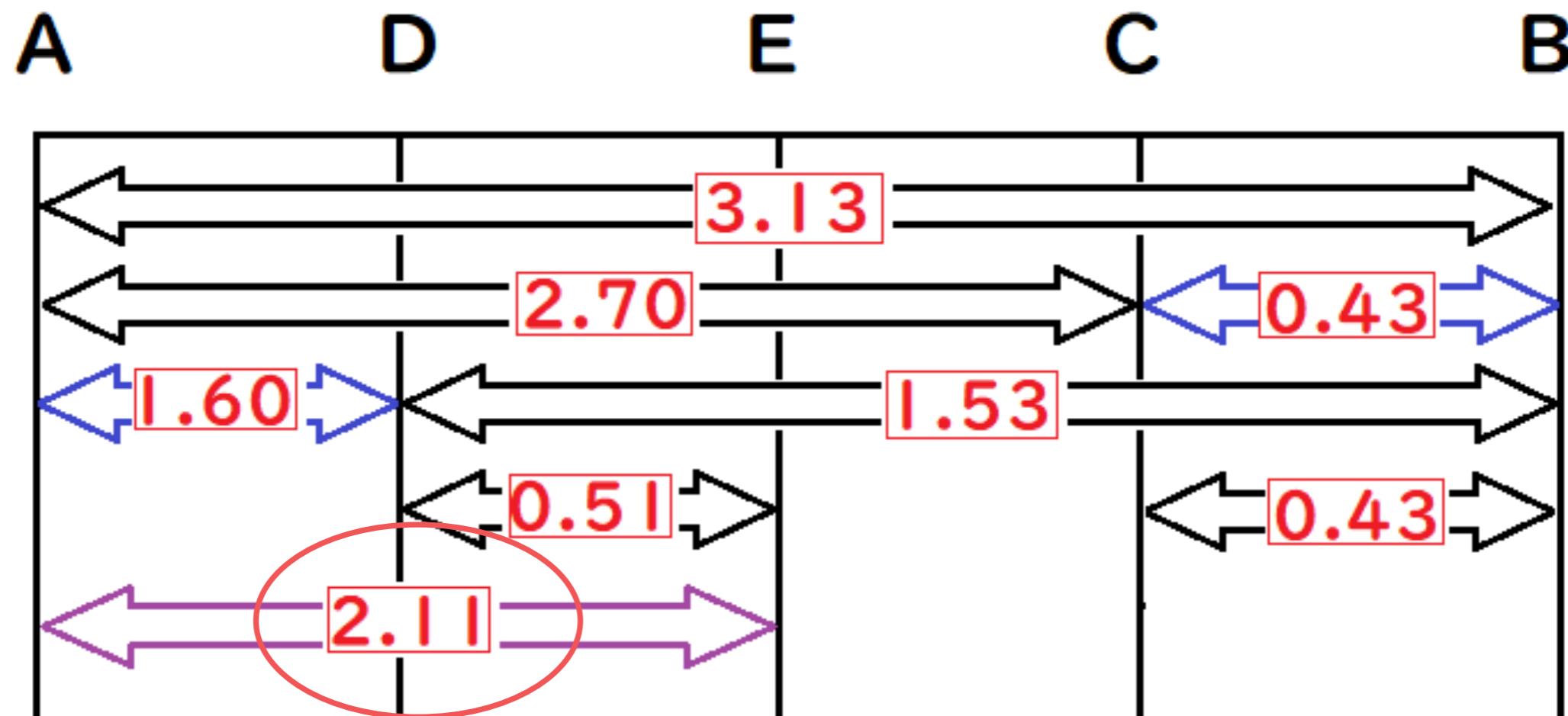


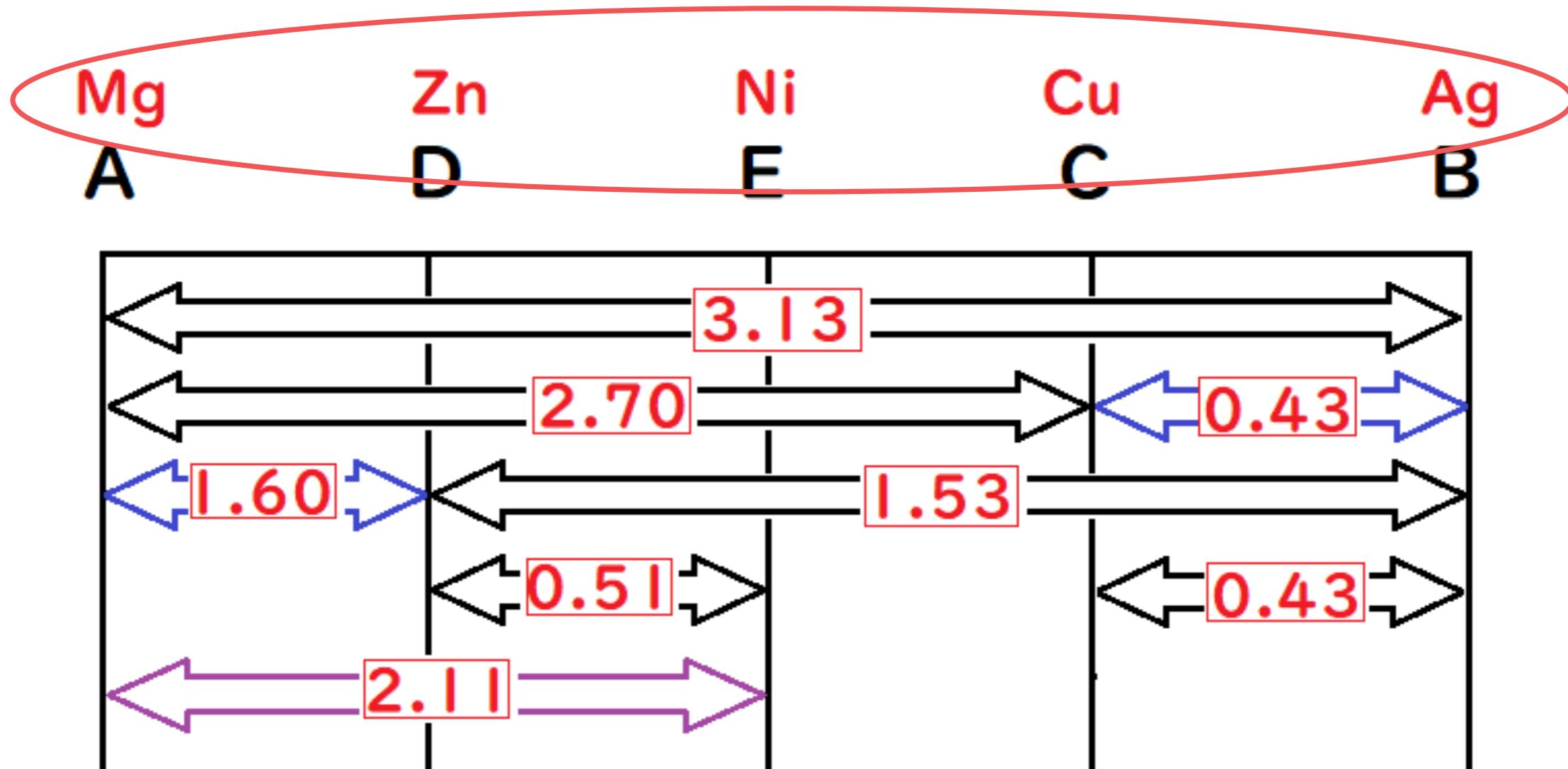


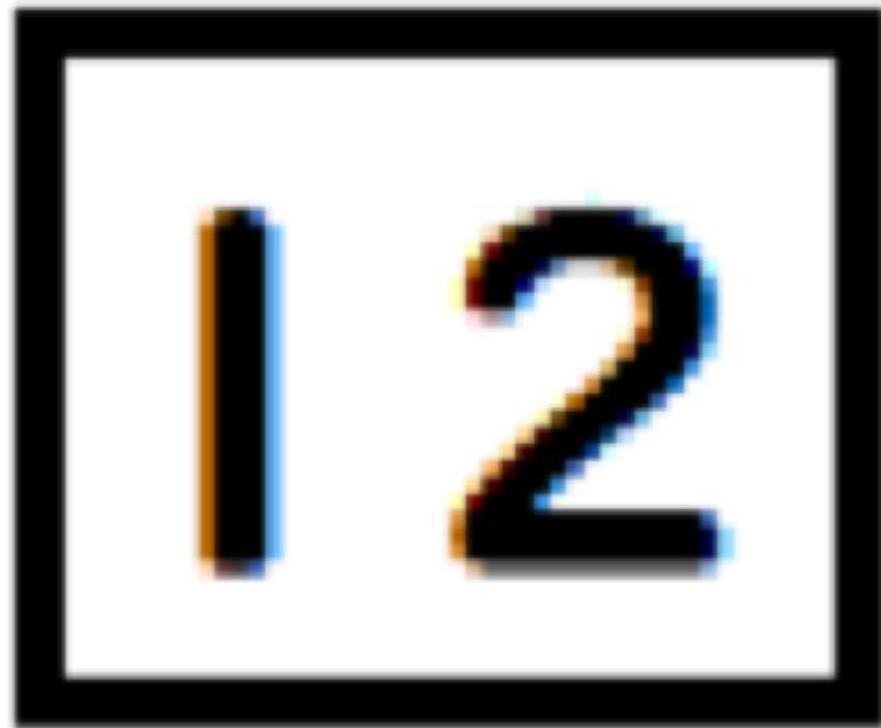


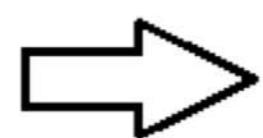
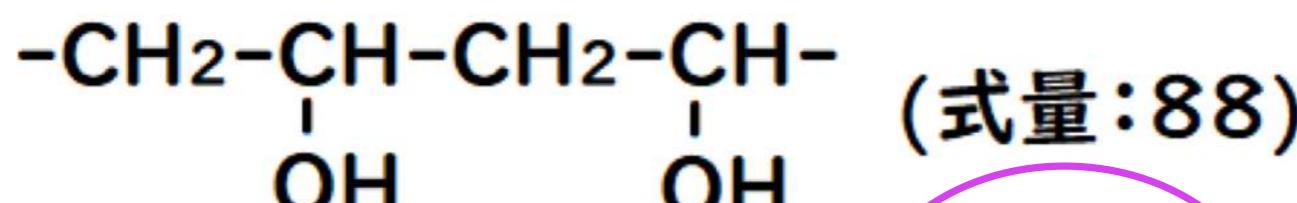












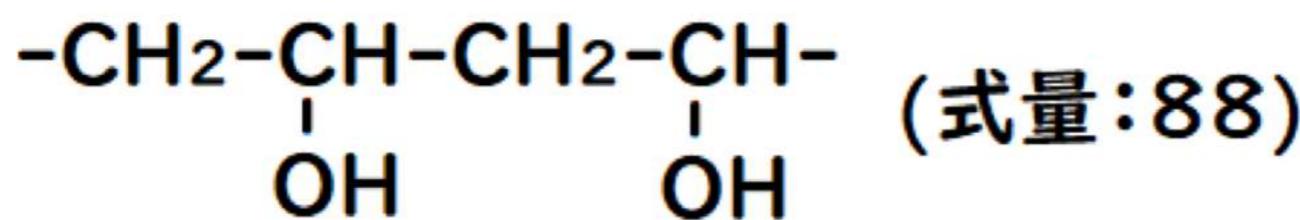
OHのセット: $\frac{66}{88}$ mol

$$\frac{66}{88} \text{ mol}$$



『OHのセット』とHCHOは1:1で反応するから

反応したOH基の割合は $\boxed{} \times 100 = 44.4 \text{ (%)}$



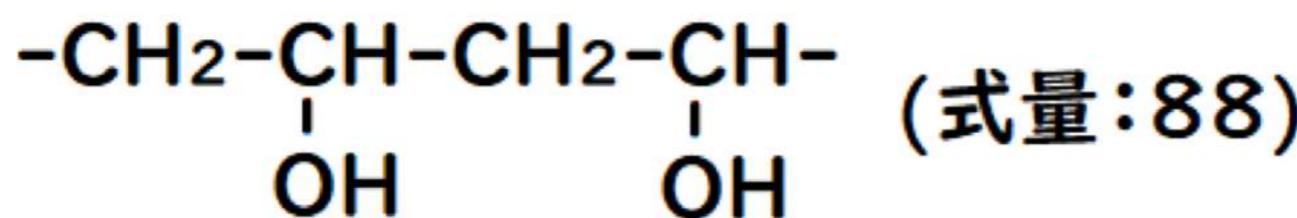
$$\rightarrow \text{OHのセット: } \frac{66}{88} \text{ mol}$$

$$\text{HCHO (分子量: } 30) \rightarrow \frac{10}{30} \text{ mol}$$

『OHのセット』とHCHOは1:1で反応するから

反応したOH基の割合は

$$\times 100 = 44.4 (\%)$$



$$\rightarrow \text{OHのセット: } \frac{66}{88} \text{ mol}$$

$$\text{HCHO (分子量: } 30) \rightarrow \frac{10}{30} \text{ mol}$$

『OHのセット』とHCHOは1:1で反応するから

反応したOH基の割合は

$$\frac{\frac{10}{30}}{\frac{66}{88}} \times 100 = 44.4\% \quad (1)$$

**お疲れ様
でした。**

