

【1】 問 i

- 【解説】 問 i
1. 誤り。NO, N_2O_4 は無色であるが, NO_2 は赤褐色である。
 2. 正しい。混合気体の成分はいずれも N_2 より分子量が大きいので, 混合気体の平均分子量は N_2 の分子量より大きい。同温同圧では, 気体の密度は分子量に比例するので, 混合気体の密度は同温同圧における窒素よりも大きい。
 3. 誤り。混合気体は酸性気体である NO_2 を含むので, 混合気体を通じた水は酸性を示す。したがって, フェノールフタレイン液を滴下しても呈色しない。

——平衡の移動を強く意識する！——

4. 誤り。(1)式の正反応の反応熱を Q [kJ] とすると, (1)式に, 反応熱 = (生成物の生成熱の和) - (反応物の生成熱の和) の関係を適用して,

$$Q = -9.2 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} - (-33.2 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol}) = 57.2 \text{ kJ}$$

したがって, 圧力一定で温度を上げると, 平衡は吸熱反応である逆反応の方向に移動するので, 容器内の分子数は増加する。

5. 誤り。温度一定で混合気体の体積を変化させると, (1)式の平衡が移動するため, 容器内の気体の物質量が変化する。そのため, 体積と圧力の積は一定にはならない。

- 【解説】 問 i
1. 誤り。NO, N_2O_4 は無色であるが、 NO_2 は赤褐色である。
 2. 正しい。混合気体の成分はいずれも N_2 より分子量が大きいので、混合気体の平均分子量は N_2 の分子量より大きい。同温同圧では、気体の密度は分子量に比例するので、混合気体の密度は同温同圧における窒素よりも大きい。
 3. 誤り。混合気体は酸性気体である NO_2 を含むので、混合気体を通じた水は酸性を示す。したがって、フェノールフタレイン液を滴下しても呈色しない。

—— 平衡の移動を強く意識する！ ——

4. 誤り。(1)式の正反応の反応熱を Q [kJ] とすると、(1)式に、反応熱 = (生成物の生成熱の和) - (反応物の生成熱の和) の関係を適用して、

$$Q = -9.2 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} - (-33.2 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol}) = 57.2 \text{ kJ}$$

したがって、圧力一定で温度を上げると、平衡は吸熱反応である逆反応の方向に移動するので、容器内の分子数は増加する。

5. 誤り。温度一定で混合気体の体積を変化させると、(1)式の平衡が移動するため、容器内の気体の物質量が変化する。そのため、体積と圧力の積は一定にはならない。

【1】 問 ii

—— これを間違えると間違いなく点差が開く！ ——

問 ii 気体の状態方程式より, $p_{\text{NO}_2} = [\text{NO}_2]RT$, $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = [\text{N}_2\text{O}_4]RT$ であるから,

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]RT}{([\text{NO}_2]RT)^2} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} \times \frac{1}{RT} = \frac{K_c}{RT}$$

【1】 問iii

『300Kにおいて～2倍にするには』

問iii

step1 平衡時における化学平衡の法則

平衡状態において、 $p_{\text{NO}_2} = 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ であるから、圧平衡定数 K_p について、

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(2p_{\text{N}_2\text{O}_4})^2} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa}, \quad p_{\text{NO}_2} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

ただし、これら以外に残存酸素がある💖

$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa}, p_{\text{NO}_2} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

ただし、これら以外に残存酸素がある♥

step2 困ったときの「不変則」→ N原子数是不変、O原子数も不変

このとき、容器内に存在する N_2O_4 の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、 NO_2 の物質量は $2x[\text{mol}]$ と表される。平衡状態において、容器内に存在する N 原子を含む物質は NO_2 と N_2O_4 であるから、N 原子の収支について、

$$2x[\text{mol}] + x[\text{mol}] \times 2 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、平衡状態において、容器内に存在する O 原子を含む物質は O_2 と NO_2 と N_2O_4 であるから、容器内に存在する O_2 の物質量を $y[\text{mol}]$ とすると、O 原子の収支について、

$$y[\text{mol}] \times 2 + 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 3 + 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore y = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

step2 困ったときの「不変則」→N原子数是不変、O原子数も不変

このとき、容器内に存在する N_2O_4 の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、 NO_2 の物質量は $2x[\text{mol}]$ と表される。平衡状態において、容器内に存在する N 原子を含む物質は NO_2 と N_2O_4 であるから、N 原子の収支について、

$$2x[\text{mol}] + x[\text{mol}] \times 2 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、平衡状態において、容器内に存在する O 原子を含む物質は O_2 と NO_2 と N_2O_4 であるから、容器内に存在する O_2 の物質量を $y[\text{mol}]$ とすると、O 原子の収支について、

$$y[\text{mol}] \times 2 + 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 3 + 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore y = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

『 $8.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の N_2O_3 を入れ』

$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa}, p_{\text{NO}_2} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$x[\text{mol}] \qquad \qquad \qquad 2x[\text{mol}]$

step2 困ったときの「不変則」→ N原子数是不変、O原子数も不変

このとき、容器内に存在する N_2O_4 の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、 NO_2 の物質量は $2x[\text{mol}]$ と表される。平衡状態において、容器内に存在する N 原子を含む物質は NO_2 と N_2O_4 であるから、N 原子の収支について、

$$2x[\text{mol}] + x[\text{mol}] \times 2 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、平衡状態において、容器内に存在する O 原子を含む物質は O_2 と NO_2 と N_2O_4 であるから、容器内に存在する O_2 の物質量を $y[\text{mol}]$ とすると、O 原子の収支について、

$$y[\text{mol}] \times 2 + 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 3 + 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore y = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa}, \quad p_{\text{NO}_2} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa} \quad \text{容器内に存在する O}_2 \text{ の物質量}$$

$x[\text{mol}]$
 $2x[\text{mol}]$
 $y[\text{mol}]$

step2 困ったときの「不変則」→N原子数是不変、O原子数も不変

このとき、容器内に存在する N_2O_4 の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、 NO_2 の物質量は $2x[\text{mol}]$ と表される。平衡状態において、容器内に存在する N 原子を含む物質は NO_2 と N_2O_4 であるから、N 原子の収支について、

$$2x[\text{mol}] + x[\text{mol}] \times 2 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、平衡状態において、容器内に存在する O 原子を含む物質は O_2 と NO_2 と N_2O_4 であるから、容器内に存在する O_2 の物質量を $y[\text{mol}]$ とすると、O 原子の収支について、

$$y[\text{mol}] \times 2 + 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 3 + 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore y = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa}, \quad p_{\text{NO}_2} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$x[\text{mol}]$

$2x[\text{mol}]$

容器内に存在する O_2 の物質

$y[\text{mol}]$

step2 困ったときの「不変則」→N原子数是不変、O原子数も不変

このとき、容器内に存在する N_2O_4 の物質を $x[\text{mol}]$ とすると、 NO_2 の物質は $2x[\text{mol}]$ と表される。平衡状態において、容器内に存在する N 原子を含む物質は NO_2 と N_2O_4 であるから、N 原子の収支について、

$$2x[\text{mol}] + x[\text{mol}] \times 2 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、平衡状態において、容器内に存在する O 原子を含む物質は O_2 と NO_2 と N_2O_4 であるから、容器内に存在する O_2 の物質を $y[\text{mol}]$ とすると、O 原子の収支について、

$$y[\text{mol}] \times 2 + 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 3 + 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore y = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa}, \quad p_{\text{NO}_2} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$x[\text{mol}]$

$2x[\text{mol}]$

容器内に存在する O_2 の物質
 $y[\text{mol}]$

step2 困ったときの「不変則」→ N原子数是不変、O原子数も不変

このとき、容器内に存在する N_2O_4 の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、 NO_2 の物質量は $2x[\text{mol}]$ と表される。平衡状態において、容器内に存在する N 原子を含む物質は NO_2 と N_2O_4 であるから、N 原子の収支について、

$$2x[\text{mol}] + x[\text{mol}] \times 2 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、平衡状態において、容器内に存在する O 原子を含む物質は O_2 と NO_2 と N_2O_4 であるから、容器内に存在する O_2 の物質量を $y[\text{mol}]$ とすると、O 原子の収支について、

$$y[\text{mol}] \times 2 + 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 3 + 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore y = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

問 iii

step1 平衡時における化学平衡の法則

平衡状態において、 $p_{\text{NO}_2} = 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ であるから、圧平衡定数 K_p について、

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(2p_{\text{N}_2\text{O}_4})^2} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$
$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa}, p_{\text{NO}_2} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

step2 閉じたときの「不変則」→N原子数是不変、O原子数も不変

このとき、容器内に存在する N_2O_4 の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、 NO_2 の物質量は $2x[\text{mol}]$ と表される。平衡状態において、容器内に存在する N 原子を含む物質は NO_2 と N_2O_4 であるから、N 原子の収支について、

$$2x[\text{mol}] + x[\text{mol}] \times 2 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2$$
$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、平衡状態において、容器内に存在する O 原子を含む物質は O_2 と NO_2 と N_2O_4 であるから、容器内に存在する O_2 の物質量を $y[\text{mol}]$ とすると、O 原子の収支について、

$$y[\text{mol}] \times 2 + 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 3 + 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2$$
$$\therefore y = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

step3 気体の問題だから $PV = nRT$ はじめ 気体の法則

したがって、求める気体の体積を $V[\text{L}]$ とすると、 N_2O_4 について気体の状態方程式より、

$$5.00 \times 10^3 \text{ Pa} \times V[\text{L}] = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}$$
$$\therefore V = 1.99 \text{ L}$$

step1 平衡時における化学平衡の法則

平衡状態において、 $p_{\text{NO}_2} = 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ であるから、圧平衡定数 K_p について、

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(2p_{\text{N}_2\text{O}_4})^2} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa}, p_{\text{NO}_2} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

step2 困ったときの「不変則」→N原子数是不変、O原子数も不変

このとき、容器内に存在する N_2O_4 の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、 NO_2 の物質量は $2x[\text{mol}]$ と表される。平衡状態において、容器内に存在する N 原子を含む物質は NO_2 と N_2O_4 であるから、N 原子の収支について、

$$2x[\text{mol}] + x[\text{mol}] \times 2 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、平衡状態において、容器内に存在する O 原子を含む物質は O_2 と NO_2 と N_2O_4 であるから、容器内に存在する O_2 の物質量を $y[\text{mol}]$ とすると、O 原子の収支について、

$$y[\text{mol}] \times 2 + 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 3 + 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore y = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

step3 気体の問題だから、 $PV = nRT$ はじめ 気体の法則

したがって、求める気体の体積を $V[\text{L}]$ とすると、 N_2O_4 について気体の状態方程式より、

$$5.00 \times 10^3 \text{ Pa} \times V[\text{L}] = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.31 \times 10 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}$$

$$\therefore V = 1.99 \text{ L}$$

混合気体では、分圧の比=物質量の比であるから、 O_2 の分圧 p_{O_2} は、

$$p_{\text{O}_2} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa} \times \frac{2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}}{4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 2.50 \times 10^4 \text{ Pa}$$

step1 平衡時における化学平衡の法則

平衡状態において、 $p_{\text{NO}_2} = 2p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ であるから、圧平衡定数 K_p について、

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(p_{\text{NO}_2})^2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(2p_{\text{N}_2\text{O}_4})^2} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\therefore p_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa} \quad p_{\text{NO}_2} = 1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

step2 困ったときの「不変則」→N原子数は不変、O原子数も不変

このとき、容器内に存在する N_2O_4 の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、 NO_2 の物質量は $2x[\text{mol}]$ と表される。平衡状態において、容器内に存在する N 原子を含む物質は NO_2 と N_2O_4 であるから、N 原子の収支について、

$$2x[\text{mol}] + x[\text{mol}] \times 2 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、平衡状態において、容器内に存在する O 原子を含む物質は O_2 と NO_2 と N_2O_4 であるから、容器内に存在する O_2 の物質量を $y[\text{mol}]$ とすると、O 原子の収支について、

$$y[\text{mol}] \times 2 + 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 + 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 4 = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 3 + 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 2$$

$$\therefore y = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

step3 気体の問題だから、 $PV = nRT$ はじめ 気体の法則

したがって、求める気体の体積を $V[\text{L}]$ とすると、 N_2O_4 について気体の状態方程式より、

$$5.00 \times 10^3 \text{ Pa} \times V[\text{L}] = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}$$

$$\therefore V = 1.99 \text{ L}$$

混合気体では、分圧の比=物質量の比であるから、 O_2 の分圧 p_{O_2} は、

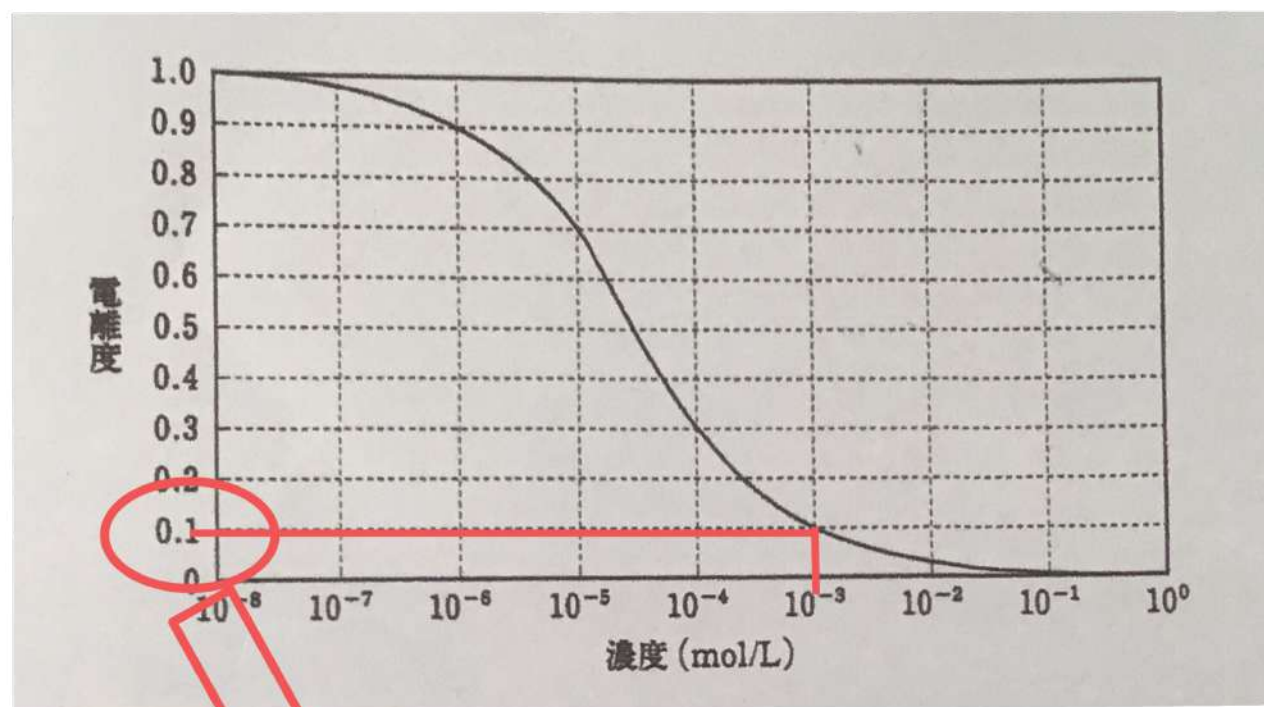
$$p_{\text{O}_2} = 5.00 \times 10^3 \text{ Pa} \times \frac{2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}}{4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 2.50 \times 10^4 \text{ Pa}$$

以上より、求める全圧 P は、道尔顿の分圧の法則より、

$$P = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2}$$

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

【2】 問 i



問 i

① 題意の条件

希釈後の酢酸水溶液のモル濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

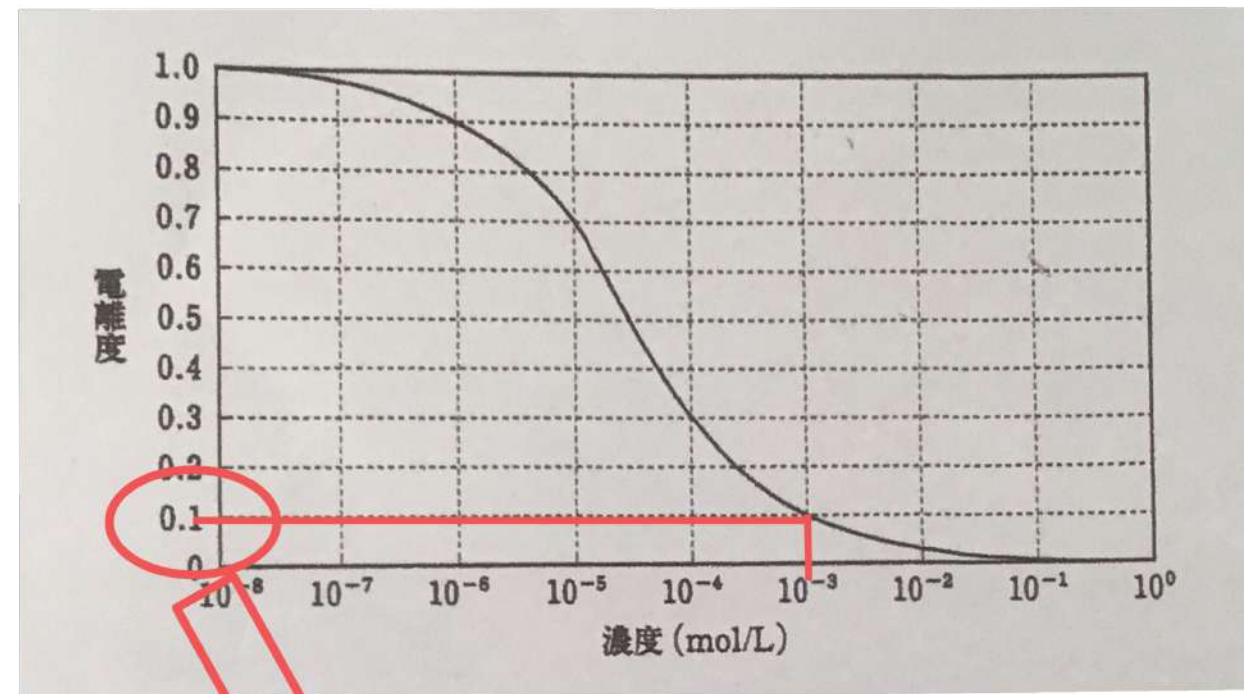
水の電離は無視できる！

② グラフの読み取り

水溶液中における酢酸の電離度は 0.1

③ 計算 ➡ (酢酸の電離だけだから、水素イオン濃度 = 濃度 × 電離度)

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 0.1 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = 4.0$$



問 i

① 題意の条件

希釈後の酢酸水溶液のモル濃度は 1×10^{-3} mol/L

② グラフの読み取り

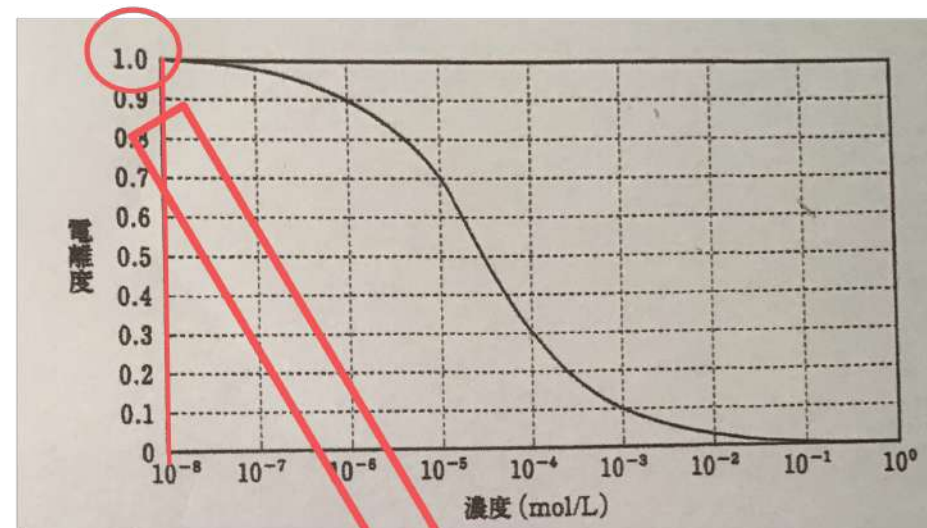
水溶液中における酢酸の電離度は 0.1

③ 計算 → (酢酸の電離だけだから、水素イオン濃度 = 濃度 × 電離度)

$$[H^+] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 0.1 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \therefore \text{pH} = -\log_{10}[H^+] = 4.0$$

水の電離は無視できる！

【2】 問 ii



問 ii

① 題意の条件

希釈後の酢酸水溶液のモル濃度は $1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

② グラフの読み取り

水溶液中における酢酸の電離度は 1.0

水の電離は無視できない！

③ 計算 ➡ (溶液内の全水素イオン濃度に関する式[水のイオン積]を用いる)

この酢酸水溶液中では水の電離を無視することができない。

そこで、水の電離による水素イオン濃度を x とおくと、

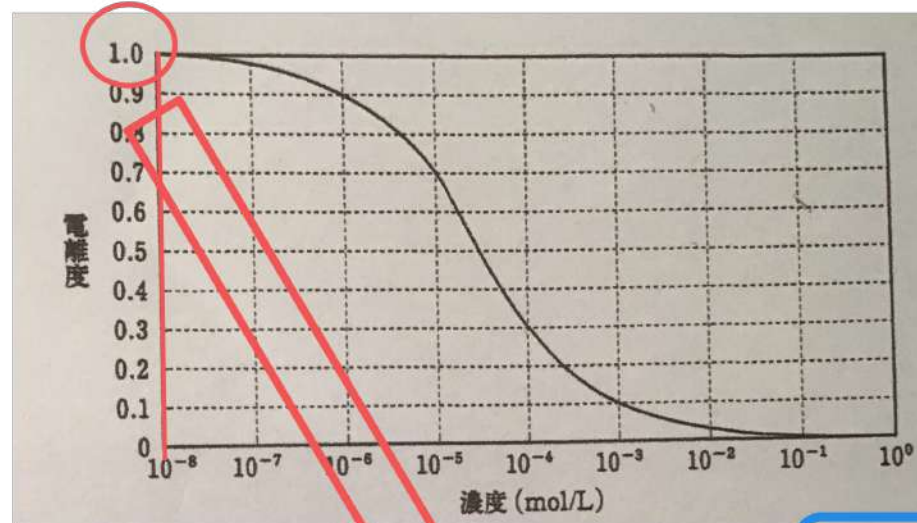
水のイオン積について、

$$(x + 1 \times 10^{-8}) [\text{mol/L}] \times x [\text{mol/L}] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

$$x > 0 \text{ より } x = \frac{-1 + \sqrt{401}}{2} \times 10^{-8} = 9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{したがって, } [\text{H}^+] = 10.5 \times 10^{-8} = 2^{-1} \times 3 \times 7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = 8 + \log_{10} 2 - (\log_{10} 3 + \log_{10} 7) = 6.97$$



問 ii

① 題意の条件

希釈後の酢酸水溶液のモル濃度は $1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

② グラフの読み取り

水溶液中における酢酸の電離度は 1.0

③ 計算 ➡ (溶液内の全水素イオン濃度に関する式[水のイオン積]を用いる)

この酢酸水溶液中では水の電離を無視することができない。

そこで、水の電離による水素イオン濃度を x とおくと、

水のイオン積について、

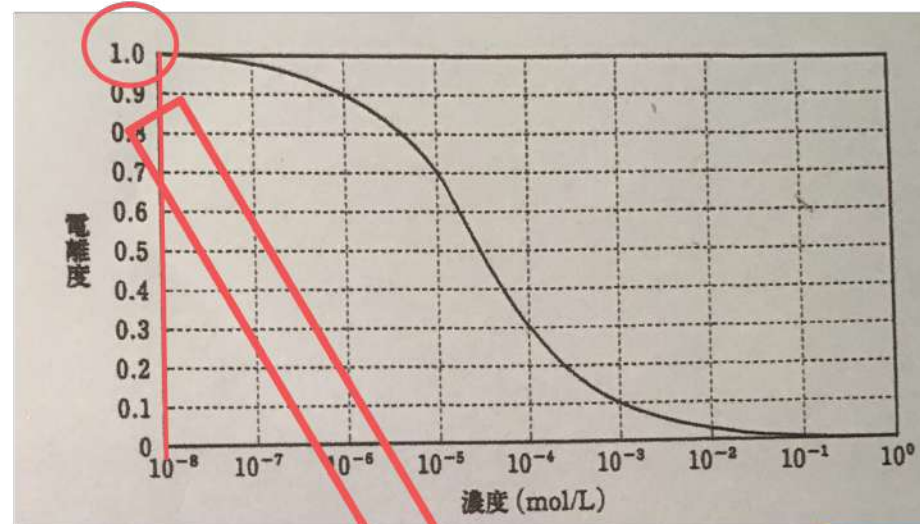
$$(x + 1 \times 10^{-8}) [\text{mol/L}] \times x [\text{mol/L}] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

$$x > 0 \text{ より } x = \frac{-1 + \sqrt{401}}{2} \times 10^{-8} = 9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{したがって, } [\text{H}^+] = 10.5 \times 10^{-8} = 2^{-1} \times 3 \times 7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = 8 + \log_{10} 2 - (\log_{10} 3 + \log_{10} 7) = 6.97$$

水の電離は無視できない!



問 ii

① 題意の条件

希釈後の酢酸水溶液のモル濃度は $1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

② グラフの読み取り

水溶液中における酢酸の電離度は 1.0

③ 計算 (溶液内の全水素イオン濃度に関する式[水のイオン積]を用いる)

この酢酸水溶液中では水の電離を無視することができない。

そこで、水の電離による水素イオン濃度を x とおくと

水のイオン積について

$$(x + 1 \times 10^{-8}) [\text{mol/L}] \times x [\text{mol/L}] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

$x > 0$ より

$$x = \frac{-1 + \sqrt{401}}{2} \times 10^{-8} = 9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

したがって、

$$[\text{H}^+] = 10.5 \times 10^{-8} = 2^{-1} \times 3 \times 7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = 8 + \log_{10} 2 - (\log_{10} 3 + \log_{10} 7) = 6.97$$

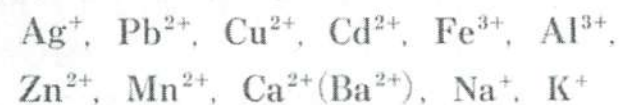
水の電離は無視できない！

酢酸の電離によるものと
水の電離によるものの合計

【3】

基本的な系統分離

金属イオンの系統分離



金属イオンとしては、上記の枠内の金属イオン中のいくつかだけを
含む水溶液を試料として、次の[操作Ⅰ]～[操作Ⅵ]を順に行った
後、以下のような沈殿(炎色反応)が生じたとすれば、矢印(→)の
右に示したイオンが含まれていることがわかる。

[操作Ⅰ] 希塩酸 HCl を加える。

- ① 熱水に溶ける白色沈殿 → 鉛(Ⅱ)イオン Pb^{2+}
- ② アンモニア NH_3 水に溶ける白色沈殿 → 銀イオン Ag^+

[操作Ⅱ] 次に、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 黒色沈殿 → 銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+}
- ② 黄色沈殿 → カドミウムイオン Cd^{2+}

[操作Ⅲ] 次に、(煮沸し、硝酸 HNO_3 を加えた後)ろ液にアンモ
ニア NH_3 水を過剰に加える。

- ① 赤褐色沈殿 → 鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+}
- ② 白色沈殿 → アルミニウムイオン Al^{3+}

[操作Ⅳ] 再び、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 白色沈殿 → 亜鉛イオン Zn^{2+}
- ② 桃色沈殿 → マンガン(Ⅱ)イオン Mn^{2+}

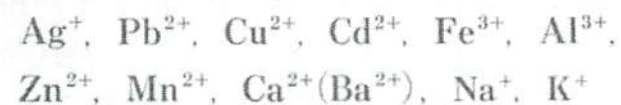
[操作Ⅴ] 次に、ろ液に炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液を加
える。

白色沈殿 → カルシウムイオン Ca^{2+} (バリウムイオン Ba^{2+})

[操作Ⅵ] 最後に、ろ液について炎色反応を調べる。

- ① 黄色の炎色反応 → ナトリウムイオン Na^+
- ② 赤紫色の炎色反応 → カリウムイオン K^+

金属イオンの系統分離



金属イオンとしては、上記の枠内の金属イオン中のいくつかだけを
含む水溶液を試料として、次の[操作Ⅰ]～[操作Ⅵ]を順に行った
後、以下のような沈殿(炎色反応)が生じたとすれば、矢印(→)の
右に示したイオンが含まれていることがわかる。

[操作Ⅰ] 希塩酸 HCl を加える。

- ① 熱水に溶ける白色沈殿 → 鉛(Ⅱ)イオン Pb^{2+}
- ② アンモニア NH_3 水に溶ける白色沈殿 → 銀イオン Ag^+

[操作Ⅱ] 次に、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 黒色沈殿 → 銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+}
- ② 黄色沈殿 → カドミウムイオン Cd^{2+}

[操作Ⅲ] 次に、(煮沸し、硝酸 HNO_3 を加えた後)ろ液にアンモ
ニア NH_3 水を過剰に加える。

- ① 赤褐色沈殿 → 鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+}
- ② 白色沈殿 → アルミニウムイオン Al^{3+}

[操作Ⅳ] 再び、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 白色沈殿 → 亜鉛イオン Zn^{2+}
- ② 桃色沈殿 → マンガン(Ⅱ)イオン Mn^{2+}

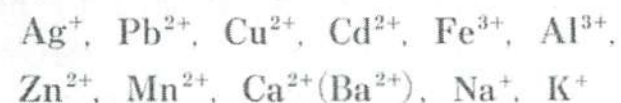
[操作Ⅴ] 次に、ろ液に炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液を加
える。

白色沈殿 → カルシウムイオン Ca^{2+} (バリウムイオン Ba^{2+})

[操作Ⅵ] 最後に、ろ液について炎色反応を調べる。

- ① 黄色の炎色反応 → ナトリウムイオン Na^+
- ② 赤紫色の炎色反応 → カリウムイオン K^+

金属イオンの系統分離



金属イオンとしては、上記の枠内の金属イオン中のいくつかだけを
含む水溶液を試料として、次の[操作Ⅰ]～[操作Ⅵ]を順に行った
後、以下のような沈殿(炎色反応)が生じたとすれば、矢印(→)の
右に示したイオンが含まれていることがわかる。

[操作Ⅰ] 希塩酸 HCl を加える。

- ① 熱水に溶ける白色沈殿 → 鉛(Ⅱ)イオン Pb^{2+}
- ② アンモニア NH_3 水に溶ける白色沈殿 → 銀イオン Ag^+

[操作Ⅱ] 次に、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 黒色沈殿 → 銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+}
- ② 黄色沈殿 → カドミウムイオン Cd^{2+}

[操作Ⅲ] 次に、(煮沸し、硝酸 HNO_3 を加えた後)ろ液にアンモ
ニア NH_3 水を過剰に加える。

- ① 赤褐色沈殿 → 鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+}
- ② 白色沈殿 → アルミニウムイオン Al^{3+}

[操作Ⅳ] 再び、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 白色沈殿 → 亜鉛イオン Zn^{2+}
- ② 桃色沈殿 → マンガン(Ⅱ)イオン Mn^{2+}

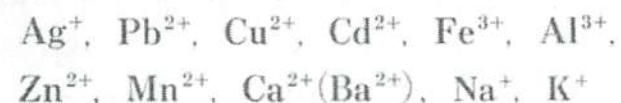
[操作Ⅴ] 次に、ろ液に炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液を加
える。

白色沈殿 → カルシウムイオン Ca^{2+} (バリウムイオン Ba^{2+})

[操作Ⅵ] 最後に、ろ液について炎色反応を調べる。

- ① 黄色の炎色反応 → ナトリウムイオン Na^+
- ② 赤紫色の炎色反応 → カリウムイオン K^+

金属イオンの系統分離



金属イオンとしては、上記の枠内の金属イオン中のいくつかだけを
含む水溶液を試料として、次の[操作Ⅰ]～[操作Ⅵ]を順に行った
後、以下のような沈殿(炎色反応)が生じたとすれば、矢印(→)の
右に示したイオンが含まれていることがわかる。

[操作Ⅰ] 希塩酸 HCl を加える。

- ① 熱水に溶ける白色沈殿 → 鉛(Ⅱ)イオン Pb^{2+}
- ② アンモニア NH_3 水に溶ける白色沈殿 → 銀イオン Ag^+

[操作Ⅱ] 次に、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 黒色沈殿 → 銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+}
- ② 黄色沈殿 → カドミウムイオン Cd^{2+}

[操作Ⅲ] 次に、(煮沸し、硝酸 HNO_3 を加えた後)ろ液にアンモ
ニア NH_3 水を過剰に加える。

- ① 赤褐色沈殿 → 鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+}
- ② 白色沈殿 → アルミニウムイオン Al^{3+}

[操作Ⅳ] 再び、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 白色沈殿 → 亜鉛イオン Zn^{2+}
- ② 桃色沈殿 → マンガン(Ⅱ)イオン Mn^{2+}

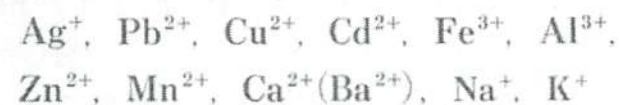
[操作Ⅴ] 次に、ろ液に炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液を加
える。

白色沈殿 → カルシウムイオン Ca^{2+} (バリウムイオン Ba^{2+})

[操作Ⅵ] 最後に、ろ液について炎色反応を調べる。

- ① 黄色の炎色反応 → ナトリウムイオン Na^+
- ② 赤紫色の炎色反応 → カリウムイオン K^+

金属イオンの系統分離



金属イオンとしては、上記の枠内の金属イオン中のいくつかだけを
含む水溶液を試料として、次の[操作Ⅰ]～[操作Ⅵ]を順に行った
後、以下のような沈殿(炎色反応)が生じたとすれば、矢印(→)の
右に示したイオンが含まれていることがわかる。

[操作Ⅰ] 希塩酸 HCl を加える。

- ① 熱水に溶ける白色沈殿 → 鉛(Ⅱ)イオン Pb^{2+}
- ② アンモニア NH_3 水に溶ける白色沈殿 → 銀イオン Ag^+

[操作Ⅱ] 次に、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 黒色沈殿 → 銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+}
- ② 黄色沈殿 → カドミウムイオン Cd^{2+}

[操作Ⅲ] 次に、(煮沸し、硝酸 HNO_3 を加えた後)ろ液にアンモ
ニア NH_3 水を過剰に加える。

- ① 赤褐色沈殿 → 鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+}
- ② 白色沈殿 → アルミニウムイオン Al^{3+}

[操作Ⅳ] 再び、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 白色沈殿 → 亜鉛イオン Zn^{2+}
- ② 桃色沈殿 → マンガン(Ⅱ)イオン Mn^{2+}

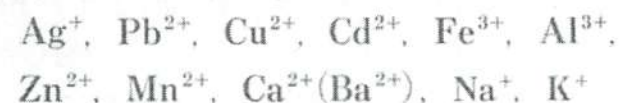
[操作Ⅴ] 次に、ろ液に炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液を加
える。

白色沈殿 → カルシウムイオン Ca^{2+} (バリウムイオン Ba^{2+})

[操作Ⅵ] 最後に、ろ液について炎色反応を調べる。

- ① 黄色の炎色反応 → ナトリウムイオン Na^+
- ② 赤紫色の炎色反応 → カリウムイオン K^+

金属イオンの系統分離



金属イオンとしては、上記の枠内の金属イオン中のいくつかだけを
含む水溶液を試料として、次の[操作Ⅰ]～[操作Ⅵ]を順に行った
後、以下のような沈殿(炎色反応)が生じたとすれば、矢印(→)の
右に示したイオンが含まれていることがわかる。

[操作Ⅰ] 希塩酸 HCl を加える。

- ① 熱水に溶ける白色沈殿 → 鉛(Ⅱ)イオン Pb^{2+}
- ② アンモニア NH_3 水に溶ける白色沈殿 → 銀イオン Ag^+

[操作Ⅱ] 次に、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 黒色沈殿 → 銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+}
- ② 黄色沈殿 → カドミウムイオン Cd^{2+}

[操作Ⅲ] 次に、(煮沸し、硝酸 HNO_3 を加えた後)ろ液にアンモ
ニア NH_3 水を過剰に加える。

- ① 赤褐色沈殿 → 鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+}
- ② 白色沈殿 → アルミニウムイオン Al^{3+}

[操作Ⅳ] 再び、ろ液に硫化水素 H_2S を通じる。

- ① 白色沈殿 → 亜鉛イオン Zn^{2+}
- ② 桃色沈殿 → マンガン(Ⅱ)イオン Mn^{2+}

[操作Ⅴ] 次に、ろ液に炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液を加
える。

白色沈殿 → カルシウムイオン Ca^{2+} (バリウムイオン Ba^{2+})

[操作Ⅵ] 最後に、ろ液について炎色反応を調べる。

- ① 黄色の炎色反応 → ナトリウムイオン Na^+
- ② 赤紫色の炎色反応 → カリウムイオン K^+

【3】

幾分か手順が面倒なだけで、ごく単純な金属イオンの系統分離が題材に過ぎない。

〔解答〕

3 8

〔解説〕

①希塩酸後
 $\text{AgCl} \cdots \text{B}$
 ②さらに、硫化水素後
 $\text{CuS} \cdots \text{A, C}$
 ③アンモニア水後
 Al(OH)_3 、 Fe(OH)_3 と思いきや、
 Al(OH)_3 はないので、
 $\text{Fe(OH)}_3 \cdots \text{A, B}$
 ④さらに、硫化水素後
 $\text{ZnS} \cdots \text{B, C}$
 ⑤炭酸アンモニウム後
 BaCO_3 、 SrCO_3 と思いきや、
 $\text{BaCO}_3 \cdots \text{A}$



水溶液A
 元素で表現すると、
 Cu, Fe, Ba

水溶液B
 元素で表現すると、
 Ag, Fe, Zn

水溶液C
 元素で表現すると、
 Cu, Zn

- 正しい。沈殿(ア)は AgCl であり、白色である。
- 正しい。沈殿(イ)および(ウ)はいずれも CuS であり、黒色である。
- 誤り。沈殿(エ)および(オ)に NaOH_{aq} を加えても変化がみられないので、沈殿(エ)および(オ)はいずれも Fe(OH)_3 である。 Fe(OH)_3 は両性水酸化物ではない。
- 正しい。沈殿(カ)および(キ)はいずれも ZnS であり、白色である。
- 正しい。沈殿(ク)は淡緑色(黄緑色)の炎色反応を示すので、 BaCO_3 である。
- 正しい。水溶液Aには Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} の3種類のイオンが含まれていた。
- 正しい。水溶液Bには Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} の3種類のイオンが含まれており、 Cu^{2+} は含まれていなかった。
- 誤り。水溶液Cには Cu^{2+} 、 Zn^{2+} の2種類のイオンが含まれていた。

【3】

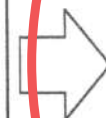
幾分か手順が面倒なだけで、ごく単純な金属イオンの系統分離が題材に過ぎない。

〔解答〕

3 8

〔解説〕

①希塩酸後
 $\text{AgCl} \cdots \text{B}$
 ②さらに、硫化水素後
 $\text{CuS} \cdots \text{A, C}$
 ③アンモニア水後
 Al(OH)_3 、 Fe(OH)_3 と思いきや、
 Al(OH)_3 はないので、
 $\text{Fe(OH)}_3 \cdots \text{A, B}$
 ④さらに、硫化水素後
 $\text{ZnS} \cdots \text{B, C}$
 ⑤炭酸アンモニウム後
 BaCO_3 、 SrCO_3 と思いきや、
 $\text{BaCO}_3 \cdots \text{A}$



水溶液A
 元素で表現すると、
 Cu, Fe, Ba
 水溶液B
 元素で表現すると、
 Ag, Fe, Zn
 水溶液C
 元素で表現すると、
 Cu, Zn

- 正しい。沈殿(ア)は AgCl であり、白色である。
- 正しい。沈殿(イ)および(ウ)はいずれも CuS であり、黒色である。
- 誤り。沈殿(エ)および(オ)に NaOH_{aq} を加えても変化がみられないので、沈殿(エ)および(オ)はいずれも Fe(OH)_3 である。 Fe(OH)_3 は両性水酸化物ではない。
- 正しい。沈殿(カ)および(キ)はいずれも ZnS であり、白色である。
- 正しい。沈殿(ク)は淡緑色(黄緑色)の炎色反応を示すので、 BaCO_3 である。
- 正しい。水溶液 A には Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} の3種類のイオンが含まれていた。
- 正しい。水溶液 B には Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} の3種類のイオンが含まれており、 Cu^{2+} は含まれていなかった。
- 誤り。水溶液 C には Cu^{2+} 、 Zn^{2+} の2種類のイオンが含まれていた。

【3】

幾分か手順が面倒なだけで、ごく単純な金属イオンの系統分離が題材に過ぎない。

〔解答〕

3 8

〔解説〕

①希塩酸後
 $\text{AgCl} \cdots \text{B}$
 ②さらに、硫化水素後
 $\text{CuS} \cdots \text{A, C}$
 ③アンモニア水後
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と思いきや、
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ はないので、
 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdots \text{A, B}$
 ④さらに、硫化水素後
 $\text{ZnS} \cdots \text{B, C}$
 ⑤炭酸アンモニウム後
 $\text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3$ と思いきや、
 $\text{BaCO}_3 \cdots \text{A}$



水溶液A
 元素で表現すると、
 Cu, Fe, Ba

水溶液B
 元素で表現すると、
 Ag, Fe, Zn

水溶液C
 元素で表現すると、
 Cu, Zn

- 正しい。沈殿(ア)は AgCl であり、白色である。
- 正しい。沈殿(イ)および(ウ)はいずれも CuS であり、黒色である。
- 誤り。沈殿(エ)および(オ)に NaOH_{aq} を加えても変化がみられないので、沈殿(エ)および(オ)はいずれも $\text{Fe}(\text{OH})_3$ である。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は両性水酸化物ではない。
- 正しい。沈殿(カ)および(キ)はいずれも ZnS であり、白色である。
- 正しい。沈殿(ク)は淡緑色(黄緑色)の炎色反応を示すので、 BaCO_3 である。
- 正しい。水溶液 A には Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} の3種類のイオンが含まれていた。
- 正しい。水溶液 B には Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} の3種類のイオンが含まれており、 Cu^{2+} は含まれていなかった。
- 誤り。水溶液 C には Cu^{2+} 、 Zn^{2+} の2種類のイオンが含まれていた。

【4】

【4】 問 i

a～fの決定

基本

【4】 互いに異なる6種類の元素a～fは、Ag, Al, Ca, Na, Pb, Znのいずれかである。

a～fはつぎの性質①～③をもつ。下の問に答えよ。

- ① aとbの単体は常温の水と反応し、水素を発生して水酸化物になる。aの単体は空気中の酸素や水蒸気と反応しやすいため、通常石油中などに保存する。

aとbの単体は常温の水と反応し、水素を発生して水酸化物になることから、a, bはNaおよびCaのいずれかである。aの単体は空気中の酸素や水蒸気と反応しやすく、通常石油中などに保存することから、 $a=Na, b=Ca$ である。

【4】 問 i

a~fの決定

基本

② cとdの単体は塩酸に溶ける。これらの水溶液に少量のアンモニア水を加えると沈殿が生じる。さらに過剰のアンモニア水を加えると、cの化合物の沈殿のみ溶ける。

cとdの単体は塩酸に溶けるので、c, dはAlおよびZnのいずれかである。 Al^{3+} および Zn^{2+} の水溶液に少量のアンモニア水を加えると、いずれも水酸化物の沈殿 $\text{Al}(\text{OH})_3$ および $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を生じる。さらに過剰のアンモニア水を加えると、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は溶けないが、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となって溶ける。したがって、 $\boxed{\text{c}=\text{Zn}, \text{d}=\text{Al}}$ である。

【4】 問 i

a~fの決定

基本

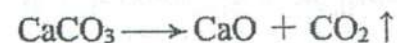
- ③ e と f の単体は硝酸に溶ける。(7) これらの水溶液に希塩酸を加えると沈殿が生じる。
沈殿生成後にそれぞれを加熱すると e の化合物の沈殿のみ溶ける。

e, f は Ag および Pb のいずれかである。 Ag^+ および Pb^{2+} の水溶液に希塩酸を加えると、いずれも塩化物の沈殿 AgCl および PbCl_2 を生じる。沈殿生成後に沈殿が共存する溶液を加熱すると、 AgCl は溶けないが、 PbCl_2 は溶ける。したがって、 $\boxed{\text{e}=\text{Pb}, \text{f}=\text{Ag}}$ である。

【4】問 i a～fに関する正誤判定

基本

1. 誤り。炭酸ナトリウム Na_2CO_3 は水に溶けやすい。
2. 正しい。炭酸カルシウム CaCO_3 を強熱すると炭酸カルシウムが得られる。

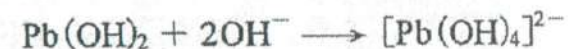


3. dの塩化物水溶液にcの単体を入れると、dの単体が析出する。

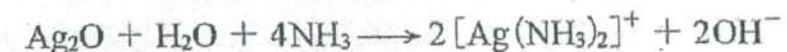
3. 誤り。塩化アルミニウム AlCl_3 水溶液に亜鉛 Zn を入れても、変化はみられない。

4. eの硝酸塩水溶液に、少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると沈殿を生じるが、さらに過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると沈殿が溶ける。
5. fの硝酸塩水溶液に、少量のアンモニア水を加えると沈殿を生じるが、さらに過剰のアンモニア水を加えると沈殿が溶ける。

4. 正しい。硝酸鉛(II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じる。さらに過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、両性水酸化物である $\text{Pb}(\text{OH})_2$ は $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ などの錯イオンとなって溶ける。



5. 正しい。硝酸銀 AgNO_3 水溶液に、少量のアンモニア水を加えると Ag_2O の沈殿が生じる。さらに過剰のアンモニア水を加えると、 Ag_2O は $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ となって溶ける。



【4】 問 ii

単なる、過不足のない場合とある場合の計算問題。

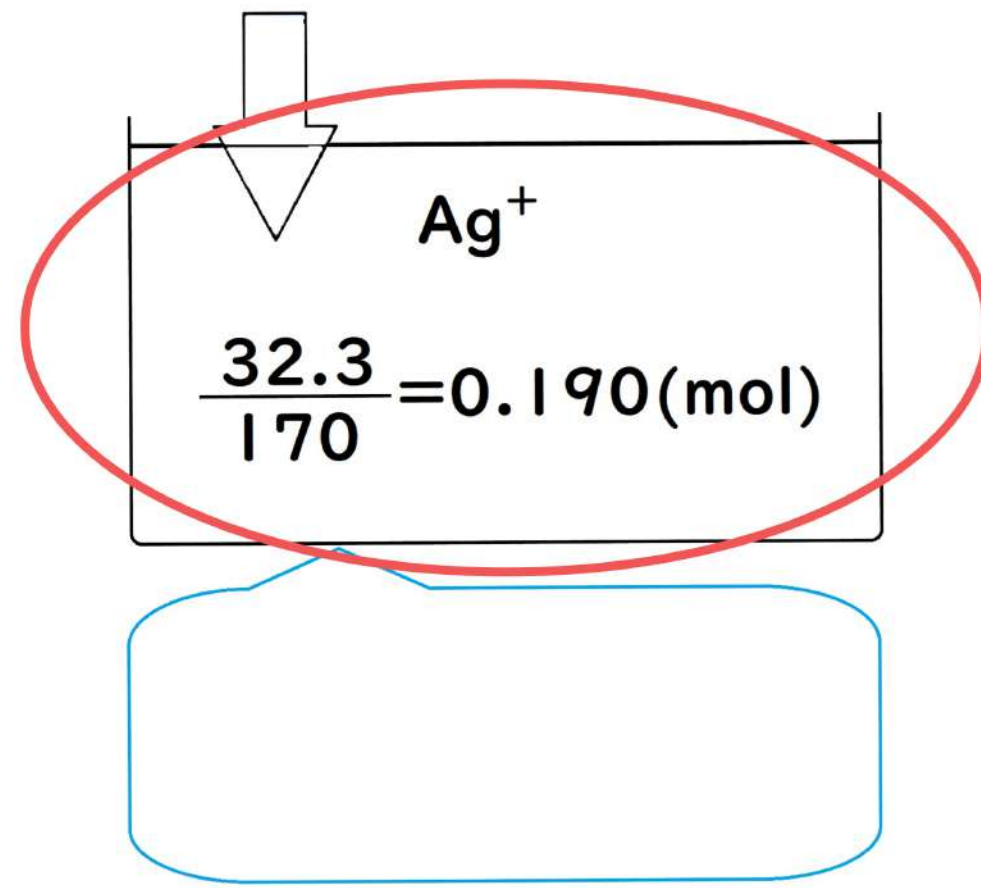
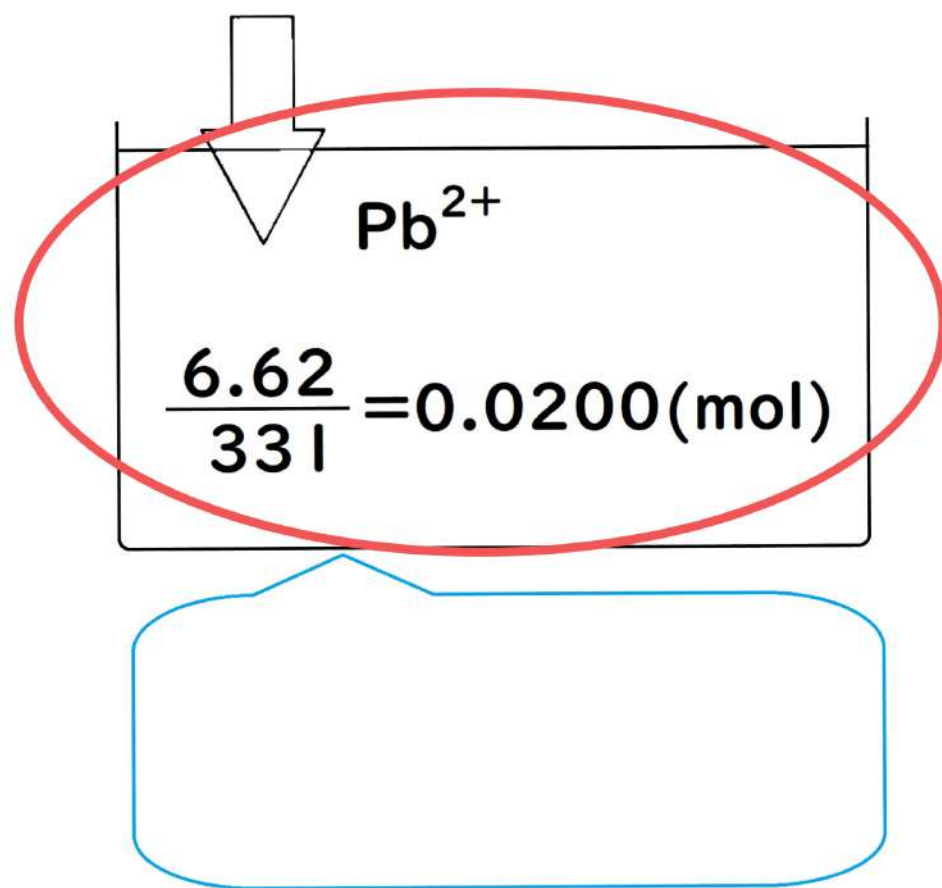
問 ii 下線(ア)について、室温で以下の実験を行った。

e の硝酸塩 6.62 g を完全に溶解した水溶液 200 mL と、 f の硝酸塩 32.3 g を完全に溶解した水溶液 200 mL を用意した。それぞれに 0.600 mol/L の塩酸 300 mL を加えたところ、いずれも沈殿が生成した。

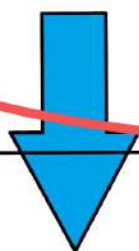
沈殿した e の化合物の物質量を x mol、沈殿した f の化合物の物質量を y mol としたとき $\frac{y}{x}$ の値はいくらか。

$\left(\frac{6.62 \text{ g}}{331 \text{ g/mol}} =\right) 0.0200 \text{ mol}$ の Pb^{2+} を含む水溶液に $(0.600 \text{ mol/L} \times 0.300 \text{ L} =) 0.180 \text{ mol}$ の Cl^- を加えると、 0.0200 mol の PbCl_2 が生じる。一方、 $\left(\frac{32.3 \text{ g}}{170 \text{ g/mol}} =\right) 0.190 \text{ mol}$ の Ag^+ を含む水溶液に 0.180 mol の Cl^- を加えると、 0.180 mol の AgCl が生じる。以上より、求める物質量の比は、

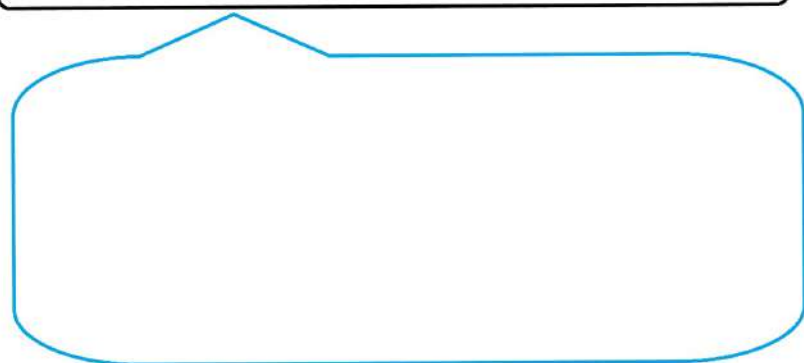
$$\frac{\text{AgClの物質量}}{\text{PbCl}_2\text{の物質量}} = \frac{0.180 \text{ mol}}{0.0200 \text{ mol}} = 9.0$$



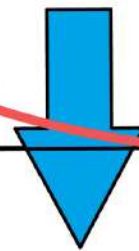
$$\text{Cl}^-; 0.600 \times 0.300 \\ = 0.180 \text{ (mol)}$$



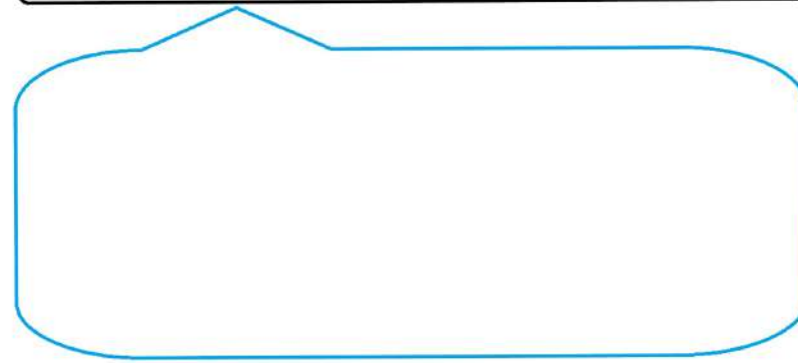
$$\frac{6.62}{331} = 0.0200 \text{ (mol)}$$



$$\text{Cl}^-; 0.600 \times 0.300 \\ = 0.180 \text{ (mol)}$$

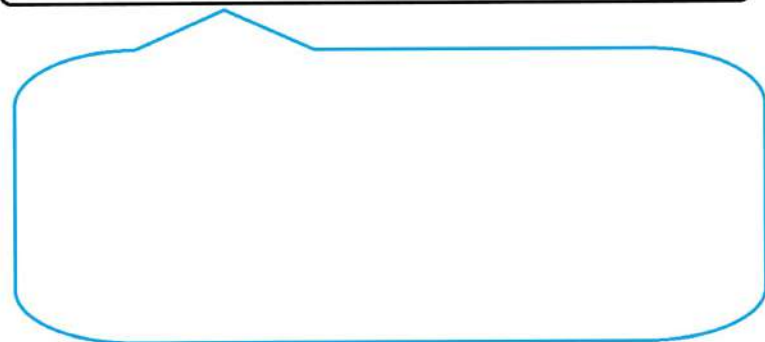
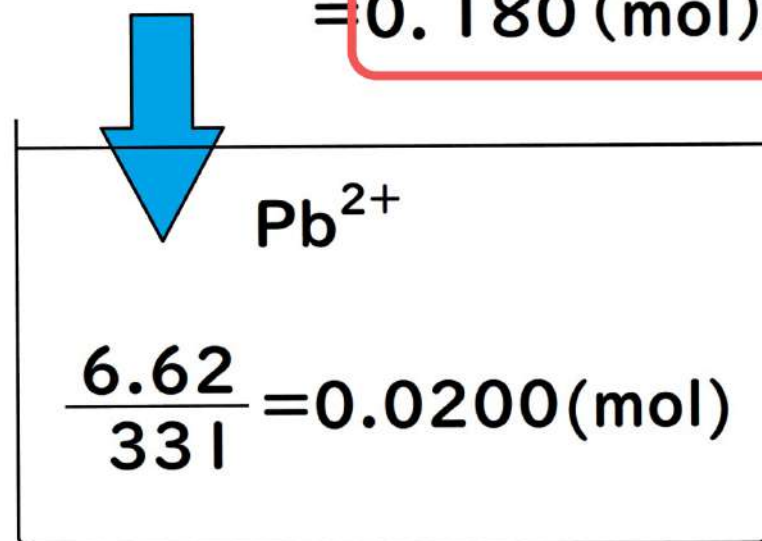


$$\frac{32.3}{170} = 0.190 \text{ (mol)}$$

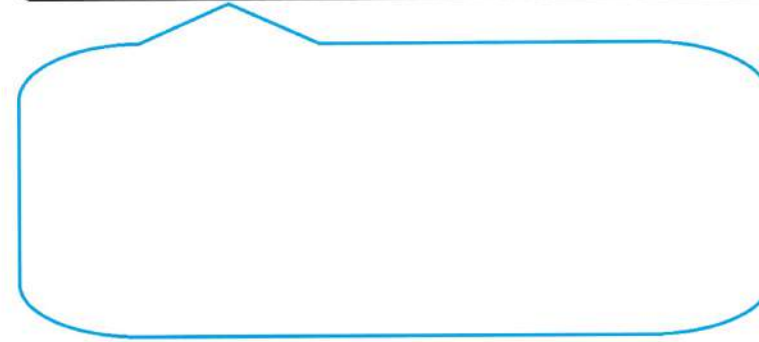
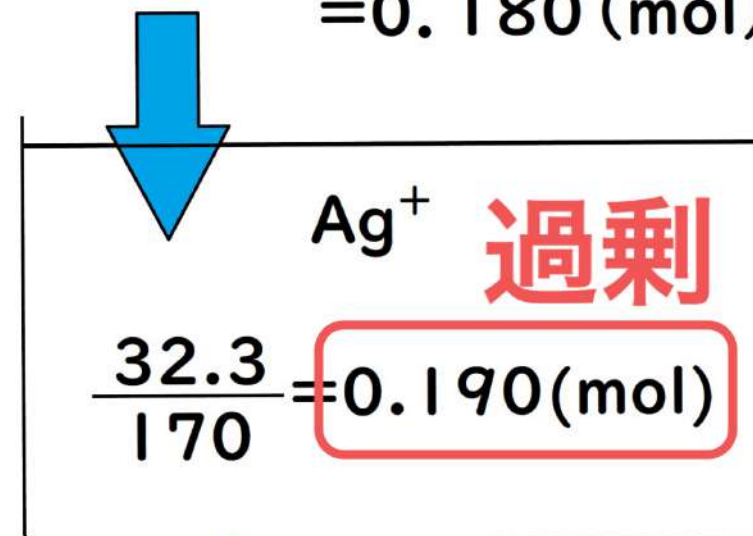


$$\text{Cl}^-; 0.600 \times 0.300 \quad \text{過剩}$$

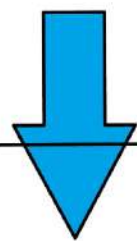
$$= 0.180 \text{ (mol)}$$



$$\text{Cl}^-; 0.600 \times 0.300 = 0.180 \text{ (mol)}$$



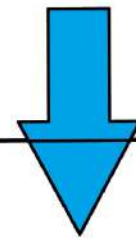
$$\text{Cl}^-; 0.600 \times 0.300 = 0.180 \text{ (mol)}$$



$$\frac{6.62}{331} = 0.0200 \text{ (mol)}$$

0.0200molの
 PbCl_2 が生成する。

$$\text{Cl}^-; 0.600 \times 0.300 = 0.180 \text{ (mol)}$$



$$\frac{32.3}{170} = 0.190 \text{ (mol)}$$

0.180molの
 AgCl が生成する。

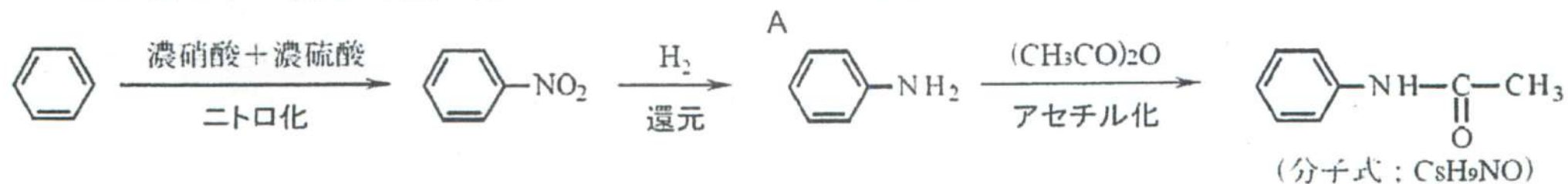
【5】 問 i

[解説]



さらし粉反応から露骨に分かる。

問 i 化合物 A はアニリンであるから、ベンゼンから 2 段階の反応操作で合成するためには、ベンゼンをニトロ化した後、得られたニトロベンゼンを還元すればよい。



【5】 問 ii

問 ii

step1



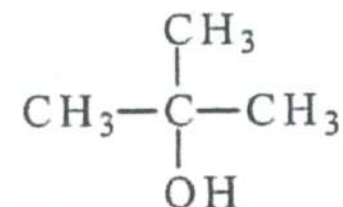
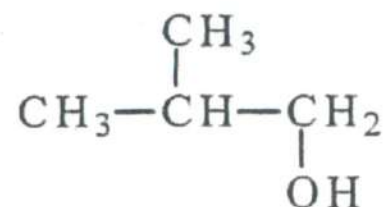
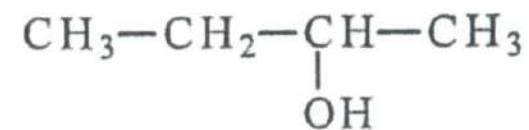
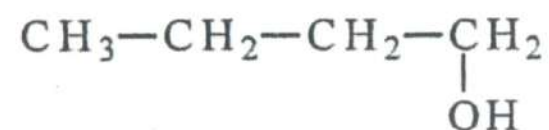
不飽和数より、ベンゼン環とエステル結合以外には
不飽和な構造はない。

化合物 B の分子式は $C_{11}H_{14}O_3$ であり、ヒドロキシ基をもつ芳香族カルボン酸のエステルであるから、化合物 B の加水分解で得られる炭素数 4 のアルコールの示性式は C_4H_9OH であり、化合物 C の分子式は $C_7H_6O_3$ である。

step2



示性式 C_4H_9OH で表されるアルコールには、次の 4 種類の構造異性体考えられる。



C₄H₁₀O の異性体

■以下の7種類の構造異性体のうち、①～④の4種類がアルコール、⑤～⑦の3種類がエーテルである。また、①～⑦のうち、①が最も高い沸点を示す。

	① $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$ 1-ブタノール (第一級アルコール)	② $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 2-ブタノール (第二級アルコール)	③ $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2$ 2-メチル-1-プロパノール (第一級アルコール)	④ $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ 2-メチル-2-プロパノール (第三級アルコール)
単体の Na との反応	反応して、水素ガスを発生する ($2\text{ROH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{RONa} + \text{H}_2$)。			
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ による穏やかな酸化と酸化生成物の還元性	酸化される。 酸化生成物(アルデヒド)は還元性をもつ。	酸化されるが、酸化生成物(ケトン)は還元性をもたない。	酸化される。 酸化生成物(アルデヒド)は還元性をもつ。	酸化されない。
不斉炭素原子(C*) (光学異性体)	ない。	不斉炭素原子を1個もち、1対の光学異性体がある。	ない。	ない。
ヨードホルム反応	示さない。	示す。	示さない。	示さない。
脱水生成物	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-ブテン (実際は、反応過程の関係で2-ブテンが多く生成するが、それは、高等学校履修範囲外の知識である。)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-ブテン $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ シス-2-ブテン $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ トランス-2-ブテン	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ メチルプロペン	
	⑤ $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	⑥ $\text{CH}_3-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	⑦ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ジエチルエーテル	
単体の Na との反応	反応しない。			

C₅H₁₂O (アルコール) の異性体

■ C₅H₁₂O の構造異性体には、8 種類のアルコールと 6 種類のエーテルがある。以下は、その 8 種類のアルコールについてのまとめである。

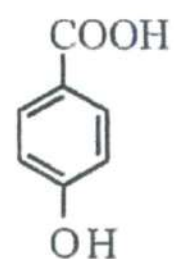
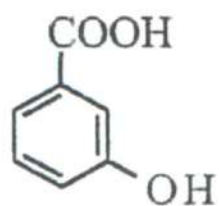
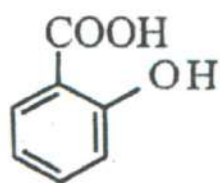
	構造異性体	アルコールの級数／酸化生成物の還元性	不斉炭素原子(C*)	ヨードホルム反応	特徴
主鎖の炭素原子数が5個	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$ 1-ペンタノール	第一級アルコール／酸化生成物（アルデヒド）には還元性がある。	×	×	最も沸点が高い。
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{C}^*}{\text{H}}}-\text{CH}_3$ 2-ペンタノール	第二級アルコール／酸化生成物（ケトン）には還元性がない。	○あり	○陽性	第二級の中で唯一脱水生成物が3種類（幾何異性体を含む）ある。
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 3-ペンタノール	第二級アルコール／酸化生成物（ケトン）には還元性がない。	×	×	第二級の中で唯一ヨードホルム反応を示さず、不斉炭素原子をもたない。
主鎖（最も長い炭素鎖）の炭素原子数が4個	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}^*}}-\text{H}-\text{CH}_2$ 2-メチル-1-ブタノール	第一級アルコール／酸化生成物（アルデヒド）には還元性がある。	○あり	×	第一級の中で唯一不斉炭素原子をもち、1対の光学異性体が存在する。
	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$ 3-メチル-1-ブタノール	第一級アルコール／酸化生成物（アルデヒド）には還元性がある。	×	×	
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ 2-メチル-2-ブタノール	第三級アルコール／他のアルコールと同様の穏やかな酸化条件下では、酸化されない。	×	×	ただ一つの第三級アルコールである。ちなみに、最も沸点が低い。
	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{C}^*}{\text{H}}}-\text{CH}_3$ 3-メチル-2-ブタノール	第二級アルコール／酸化生成物（ケトン）には還元性がない。	○あり	○陽性	第二級の中で唯一脱水生成物中に幾何異性体が含まれない。
主鎖3	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 2,2-ジメチル-1-プロパノール	第一級アルコール／酸化生成物（アルデヒド）には還元性がある。	×	×	分子内脱水生成物が得られない。

塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色する化合物 C はフェノール性ヒドロキシ基を有するので, 示性式は $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ で表される。

step3



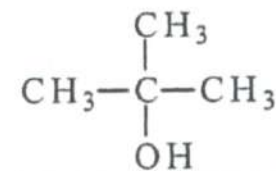
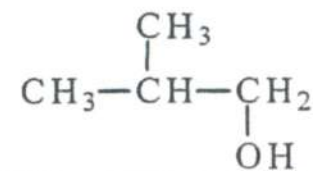
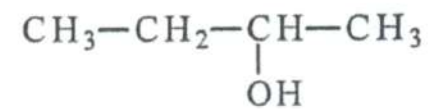
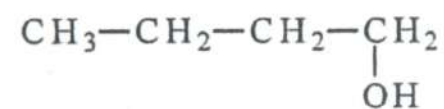
化合物 C には, 次の 3 種類の構造異性体が考えられる。



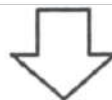
step2



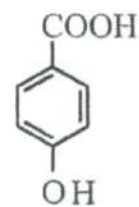
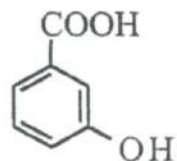
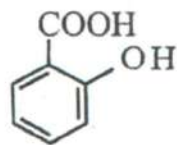
示性式 C_4H_9OH で表されるアルコールには、次の 4 種類の構造異性体考えられる。



step3



化合物 C には、次の 3 種類の構造異性体考えられる。



step4



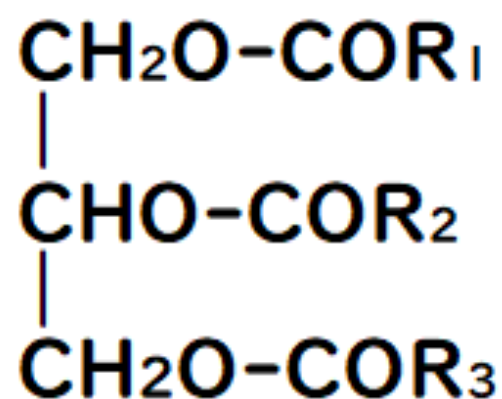
以上より、化合物 B として考えられる構造異性体は $(4 \times 3 =) 12$ 種類である。

【6】

油脂の構造推定は定番中の定番！

「① 分子量」、「② 二重結合の数」、「③ 脂肪酸の種類と数」、「④ 脂肪酸の配置」。

油脂の構造決定は R_1 , R_2 , R_3 の決定！

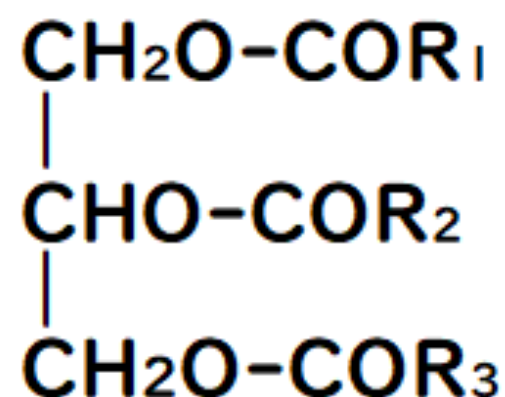


- ① 分子量の決定（けん化価による）
- ② 二重結合の数の決定（ヨウ素価による）
- ③ 構成脂肪酸の炭素数の決定
（多くの場合、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数は同じ）
- ④ $R_1 \sim R_3$ の配置の決定
（通常は不斉炭素原子の有無によって決定）
- ⑤ 不飽和脂肪酸の二重結合の位置決定

油脂の構造推定は定番中の定番！

「① 分子量」、「② 二重結合の数」、「③ 脂肪酸の種類と数」、「④ 脂肪酸の配置」。

油脂の構造決定は R_1 , R_2 , R_3 の決定！

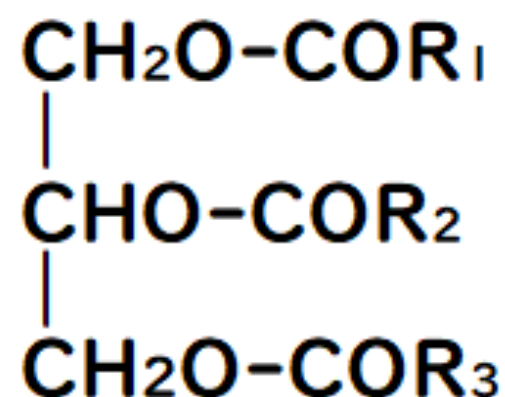


- ① 分子量の決定（けん化価による）
- ② 二重結合の数の決定（ヨウ素価による）
- ③ 構成脂肪酸の炭素数の決定
（多くの場合、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数は同じ）
- ④ $R_1 \sim R_3$ の配置の決定
（通常は不斉炭素原子の有無によって決定）
- ⑤ 不飽和脂肪酸の二重結合の位置決定

油脂の構造推定は定番中の定番！

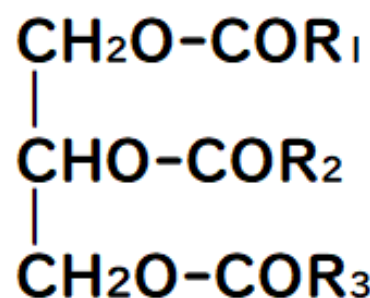
「① 分子量」、「② 二重結合の数」、「③ 脂肪酸の種類と数」、「④ 脂肪酸の配置」。

油脂の構造決定は R_1 , R_2 , R_3 の決定！



- ① 分子量の決定（けん化価による）
- ② 二重結合の数の決定（ヨウ素価による）
- ③ 構成脂肪酸の炭素数の決定
（多くの場合、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数は同じ）
- ④ $R_1 \sim R_3$ の配置の決定
（通常は不斉炭素原子の有無によって決定）
- ⑤ 不飽和脂肪酸の二重結合の位置決定

油脂の構造決定は R_1, R_2, R_3 の決定!



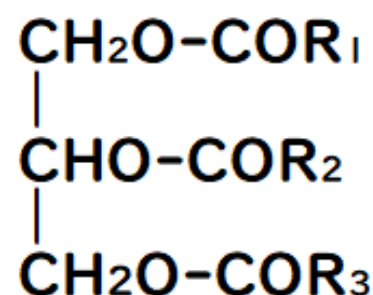
- ① 分子量の決定 (けん化価による)
- ② 二重結合の数の決定 (ヨウ素価による)
- ③ 構成脂肪酸の炭素数の決定
(多くの場合、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数は同じ)
- ④ $R_1 \sim R_3$ の配置の決定
(通常は不斉炭素原子の有無によって決定)
- ⑤ 不飽和脂肪酸の二重結合の位置決定

実験 1) 油脂 A 443.0 g を完全に加水分解するのに 84.0 g の水酸化カリウムを要した。①

油脂 A の分子量を M_A とする。A 1 mol のけん化に必要な KOH は 3 mol であるから,

$$\frac{443.0 \text{ g}}{M_A [\text{g/mol}]} \times 3 = \frac{84.0 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} \quad \therefore M_A = 886$$

油脂の構造決定は R_1, R_2, R_3 の決定!



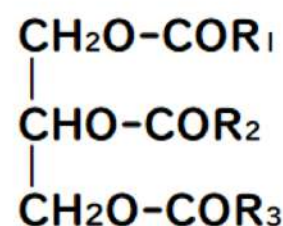
- ① 分子量の決定 (けん化価による)
- ② 二重結合の数の決定 (ヨウ素価による)
- ③ 構成脂肪酸の炭素数の決定
(多くの場合、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数は同じ)
- ④ $R_1 \sim R_3$ の配置の決定
(通常は不斉炭素原子の有無によって決定)
- ⑤ 不飽和脂肪酸の二重結合の位置決定

実験 2) 油脂 A 443.0 g をパラジウム触媒存在下で十分な量の水素と反応させたところ、標準状態で 22.4 L の水素が消費され油脂 D が生じた。 ②

A 中の $\text{C}=\text{C}$ の数を x とすると、A 1 mol には $x[\text{mol}]$ の H_2 が付加するので、

$$\frac{443.0 \text{ g}}{886 \text{ g/mol}} \times x = \frac{22.4 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \quad \therefore x = 2.0$$

油脂の構造決定は R_1, R_2, R_3 の決定!



- ① 分子量の決定 (けん化価による)
- ② 二重結合の数の決定 (ヨウ素価による)
- ③ 構成脂肪酸の炭素数の決定
(多くの場合、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数は同じ)
- ④ $R_1 \sim R_3$ の配置の決定
(通常は不斉炭素原子の有無によって決定)
- ⑤ 不飽和脂肪酸の二重結合の位置決定

その反応溶液を酸性にすると、グリセリンと分岐構造をもたない2種類の脂肪酸
BとCが得られた。

脂肪酸の種類は2種類しかない。

油脂Dを水酸化カリウムで加水分解するとグリセリンと脂肪酸Bのカリウム塩のみが得られた。 ③

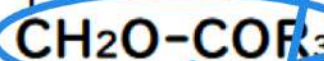
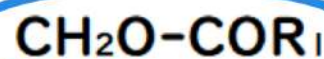
A 1 mol に 2 mol の H_2 を付加させて得られる油脂Dは $\text{C}=\text{C}$ をもたず、分子量は $(886 + 2 \times 2) = 890$ である。Dを加水分解して得られる脂肪酸Bは飽和脂肪酸であり、Bの炭化水素基の炭素数を n とすると、示性式は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ で表される。よって、Dの分子量について、

$$(14n + 46) \times 3 + 92 - 18 \times 3 = 890 \quad \therefore n = 17$$

Bは分岐構造をもたないので、構造式は $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$ に決まる。

また、Aを加水分解して得られる脂肪酸Cは不飽和脂肪酸であり、炭素数はBと等しく18である。

油脂の構造決定は R_1, R_2, R_3 の決定!



- ① 分子量の決定 (けん化価による)
- ② 二重結合の数の決定 (ヨウ素価による)
- ③ 構成脂肪酸の炭素数の決定
(多くの場合、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数は同じ)
- ④ $R_1 \sim R_3$ の配置の決定
(通常は不斉炭素原子の有無によって決定)
- ⑤ 不飽和脂肪酸の二重結合の位置決定

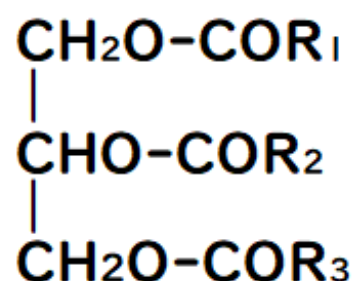
実験3) 脂肪酸と第一級アルコールとのエステル結合のみを加水分解するリパーゼを用いて、油脂Aを加水分解すると、1 mol の油脂Aから1種類の脂肪酸2 mol を得た。

④

この脂肪酸はパラジウム触媒存在下で水素と付加反応を起こした。

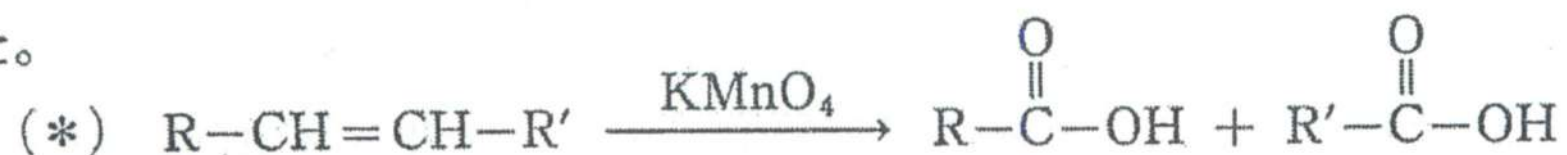
グリセリンの両末端のヒドロキシ基に脂肪酸Cが結合している。すなわち、脂肪酸Cは2つで、脂肪酸Bが1つ。よって、脂肪酸Cはその1分子中に $\text{C}=\text{C}$ を1つもつことが分かる。このことは、次の実験(二重結合の開裂)からも明らかである。

油脂の構造決定は R_1, R_2, R_3 の決定!

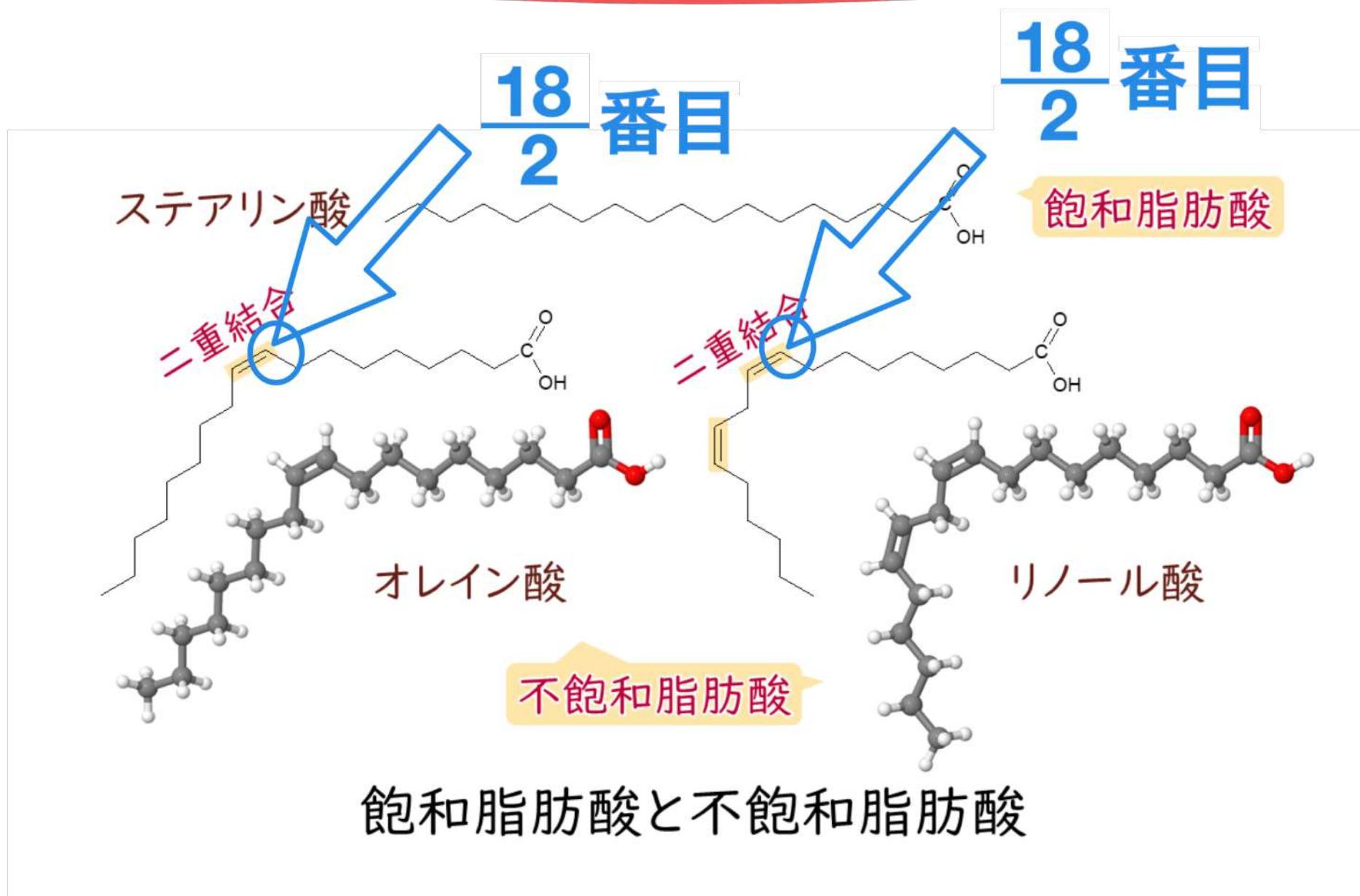


- ① 分子量の決定 (けん化価による)
- ② 二重結合の数の決定 (ヨウ素価による)
- ③ 構成脂肪酸の炭素数の決定
(多くの場合、 $R_1 \sim R_3$ の炭素数は同じ)
- ④ $R_1 \sim R_3$ の配置の決定
(通常は不斉炭素原子の有無によって決定)
- ⑤ 不飽和脂肪酸の二重結合の位置決定

実験 4) 過マンガン酸カリウムで次式(*)に示す酸化開裂反応を行うと、脂肪酸Cから
 n -ノナン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)とノナン二酸($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)のみが得ら
 れた。



覚えておくのも1つの手かな？



問 ii 1. 正しい。B の融点は C の融点よりも高い。これは、直線状構造である B の方が、C=C の部分で折れ曲がった構造をもつ C に比べて、分子が密に集合しているからである。

問 ii 1. 正しい。B の融点は C の融点よりも高い。これは、直線状構造である B の方が、C=C の部分で折れ曲がった構造をもつ C に比べて、分子が密に集合しているからである。

	化合物名	示性式	C=C の数	状態 (融点)
高級飽和脂肪酸	パルミチン酸	$C_{15}H_{31}COOH$	0	固体 (63°C)
	ステアリン酸	$C_{17}H_{35}COOH$	0	固体 (71°C)
高級不飽和脂肪酸	オレイン酸	$C_{17}H_{33}COOH$	1	液体 (13°C)
	リノール酸	$C_{17}H_{31}COOH$	2	液体 (-5°C)
	リノレン酸	$C_{17}H_{29}COOH$	3	液体 (-11°C)

問 ii 1. 正しい。B の融点は C の融点よりも高い。これは、直線状構造である B の方が、C=C の部分で折れ曲がった構造をもつ C に比べて、分子が密に集合しているからである。

	化合物名	示性式	C=C の数	状態 (融点)
高級飽和脂肪酸	パルミチン酸	$C_{15}H_{31}COOH$	0	固体 (63°C)
	ステアリン酸	$C_{17}H_{35}COOH$	0	固体 (71°C)
高級不飽和脂肪酸	オレイン酸	$C_{17}H_{33}COOH$	1	液体 (13°C)
	リノール酸	$C_{17}H_{31}COOH$	2	液体 (-5°C)
	リノレン酸	$C_{17}H_{29}COOH$	3	液体 (-11°C)

