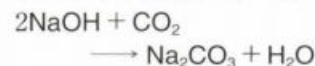


157 解答

- (1) (ア) メスフラスコ (イ) ホールピペット (エ) ビュレット
 (2) 水で薄められても、シュウ酸の物質量は変化しないから。
 (3) シュウ酸は弱酸で、水酸化ナトリウムは強塩基なので中和点の液性は塩基性である。メチルオレンジは変色域が酸性側にあるので、メチルオレンジは用いない。
 (4) 水酸化ナトリウムは空気中の二酸化炭素と反応して炭酸ナトリウムに変化し、また、空気中の水分を吸収する潮解性もある。このため正確な濃度の水溶液がつかれないから。
 (5) (A) 6.30 g (B) 0.125 mol/L (C) 4.50 %
 (6) ガラスは加熱すると膨張するが、冷却しても元の形に戻らない。このために正確な体積が測れなくなるから。

▶中和点が塩基性のとき、塩基性領域に変色域をもつ指示薬を選ぶ。

▶NaOHは空気中の水分や二酸化炭素を吸収しやすい。次のような反応が起こる。



解説

(5) (A) シュウ酸の物質量 $= 0.100 \times \frac{500}{1000} = 0.0500 \text{ mol}$

$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126$ より、

シュウ酸の質量は、 $126 \times 0.0500 = 6.30 \text{ g}$

- (B) シュウ酸は2価の酸、水酸化ナトリウムは1価の塩基なので、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を $x[\text{mol/L}]$ とすると、

$$2 \times 0.100 \times \frac{25.0}{1000} = 1 \times x \times \frac{40.0}{1000}$$

よって、 $x = 0.125 \text{ mol/L}$

- (C) 酢酸は1価の酸、水酸化ナトリウムは1価の塩基なので、酢酸の物質量を $y[\text{mol}]$ とすると、

$$1 \times y = 1 \times 0.125 \times \frac{48.0}{1000}$$

$$y = 6.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

酢酸 CH_3COOH の分子量は60なので、質量パーセント濃度は次のように求める。

$$\begin{aligned} \text{酢酸の質量パーセント濃度} &= \frac{60 \times 6.00 \times 10^{-3}}{8.00} \times 100 \\ &= 4.50\% \end{aligned}$$

- (6) ガラス、ゴム、プラスチックなどは粒子が不規則に配列しており、結晶化していない。このような物質を無定形固体または非晶質という。無定形固体(非晶質)は、加熱すると膨張するが冷却しても元の形には戻らない。

▶食酢の密度は 1.00 g/cm^3 とする。

エクセル 食酢の中和滴定の手順

- ① シュウ酸標準溶液の調製

(注) シュウ酸二水和物は潮解性がない固体なので、正確な濃度の水溶液をつくることができる。

- ② シュウ酸標準溶液で水酸化ナトリウム水溶液の濃度を決定する。

- ③ 濃度が決定した水酸化ナトリウム水溶液で、食酢の濃度を決定する。

181

解答

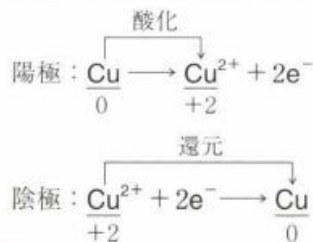
(1) (ア) 電解精錬 (イ) 陽極 (ウ) 陰極 (エ) 酸化 (オ) 還元 (カ) 陽極泥

(2) (a) × (b) ○ (c) ○ (d) ×

解説

(1), (2) 銅の電解精錬

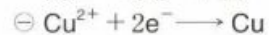
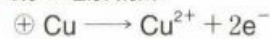
陽極で Pt, C 以外の金属を用いて電気分解すると、電極自身が酸化されて溶解する。このとき、電圧を小さくすれば、銅よりもイオン化傾向が小さい銀 Ag, 金 Au は溶解されずに、単体として陽極の下にたまっていく。これを陽極泥という。一方、亜鉛 Zn, 鉄 Fe などのイオン化傾向が大きい金属は、イオンとなり溶解するが、電圧が小さい場合は陰極で析出することはない。よって、電圧を調整すれば、銅だけを陰極に析出させることができる。これを銅の電解精錬といい、純度の高い銅を得ることができる。また、陽極の粗銅中に含まれていた鉛 Pb は、酸化されて鉛イオン Pb^{2+} になり、さらに溶液中の硫酸イオン SO_4^{2-} と結合して、水に溶けづらい硫酸鉛 $PbSO_4$ となり、陽極泥と一緒に沈殿する。



エクセル 銅の電解精錬

陰極) $Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu$ (純銅) (還元反応)陽極) Cu (粗銅) $\longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ (酸化反応)

●銅の電解精錬



195

解答

(1) エタノール, 30℃ (2) 10m

(1) ガラス管内に液体 A を入れると、密閉空間内で液体が蒸発し、気液平衡に達する。そのときの水銀柱上部の気圧 = A の蒸気圧となる。よって大気圧に対して、A の蒸気圧と高さ 685mm の水銀柱がつり合っていることになる。

$$760\text{mmHg} = (\text{A の蒸気圧}) + 685\text{mmHg}$$

(A の蒸気圧) = $760 - 685 = 75\text{mmHg} \doteq 1.0 \times 10^4 \text{Pa} = 100\text{hPa}$
 0℃ から 40℃ において 100hPa の蒸気圧をとり得るのはエタノールであり、そのときの温度は 30℃。

(2) 水銀柱 760mm とつり合うために必要な水柱の高さ h は、

$$13.6\text{g/cm}^3 \times 760\text{mm} = 1.0\text{g/cm}^3 \times h[\text{mm}]$$

$$h = 10336\text{mm} \doteq 10\text{m}$$

エクセル $1.0 \times 10^5 \text{Pa} = 760\text{mmHg}$

蒸気圧 = 外圧 - 水銀柱の圧力

$$(1) 1.0 \times 10^5 \text{Pa} = 760\text{mmHg}$$

$$(2) \text{圧力}[\text{Pa}]$$

$$= \frac{\text{水銀柱の重力}[\text{N}]}{\text{ガラス管の断面積}[\text{m}^2]}$$

$$= \frac{d \times S \times h \times g}{S \times 10^{-4}}$$

$$= 10^4 dgh$$

$$\left(\begin{array}{l} d: \text{水銀の密度}[\text{g/cm}^3] \\ S: \text{ガラス管の断面積}[\text{cm}^2] \\ g: \text{重力加速度}[\text{m/s}^2] \\ h: \text{水銀柱の高さ}[\text{cm}] \end{array} \right)$$

となり、ガラス管の断面積によらず水銀柱の密度と高さによって圧力が求められる。

246

解答

 4.9×10^{-1}

実験 1 から、化合物 X を ab とすると、溶質 ab が $ab \rightleftharpoons a^+ + b^-$ と電離していることがわかる。

$$\text{実験 2 から、溶液中の総物質質量} = \frac{20}{100}(1 + \alpha) \text{ mol}$$

実験 2, 3 から、化合物 X の水溶液と血漿の浸透圧が等しく、その値が 7.6atm であることがわかる。

$$1000\text{mL} = 1.000\text{L}, \text{ 気体定数 } R = 8.3 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$1\text{atm} = 1.01 \times 10^5 \text{Pa} \text{ より, } 7.6\text{atm} = 7.6 \times 1.01 \times 10^5 \text{Pa}$$

ファントホッフの式 $\Pi v = nRT$ より,

$$7.6 \times 1.01 \times 10^5 \times 1.000 = \frac{20}{100} (1 + \alpha) \times 8.3 \times 10^3 \times (37 + 273)$$

$$\alpha \div 4.9 \times 10^{-1}$$

エクセル 溶質が電解質の場合、溶質の総物質量を求めるときは、電離度 α を考慮する。

	ab	$\xrightleftharpoons{\alpha}$	a ⁺	+ b ⁻
電離前	n		0	0
電離後	n(1 - α)		n α	n α

よって、電離後の総物質量は

$$n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha)$$

297 解答

pH = 9.0

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-5}} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

この加水分解定数の大きさは非常に小さい。これは平衡反応式 (a) が大きく左にかたよっていることを示しており、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \div 0.20 \text{ mol/L}$ と近似できる。また、側注の(a)より $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ である。

したがって、 $K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ と変形できるので、

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h [\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

それぞれの数値を代入すると、

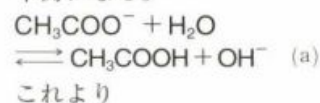
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{5.0 \times 10^{-10} \times 0.20} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

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

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-9}) = 9.0$$

エクセル 加水分解定数 $K_h = \frac{K_w}{K_a}$

▶ CH_3COONa は水溶液中で電離して、次式のような平衡になる。



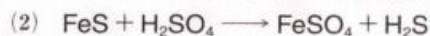
$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

分子・分母に $[\text{H}^+]$ をかけると

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

335 解答

- (1) (ア) キップ (イ) E (ウ) B (エ) G(H)
(オ) H(G) (カ) A (キ) G (ク) C (ケ) 大き
(コ) 無 (サ) 腐卵 (シ) 弱酸



G を閉じると B 内の硫化水素の圧力が高くなり、B 内の希硫酸の液面を下げる。すると、C から A に希硫酸が上昇し、B 内での硫化鉄(II)と希硫酸の接触がたたれる。その結果、気体の発生は止まる。

(ケ) 空気と硫化水素の密度を 0°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm) で比較してみる。 0°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm) ではどんな気体でも 1 mol の体積は 22.4 L、

$$\left(\begin{array}{l} \text{空気の平均分子量} \quad 28 \times \frac{4}{5} + 32 \times \frac{1}{5} = 28.8 \\ (\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1) \\ \text{硫化水素の分子量} \quad 34 \end{array} \right.$$

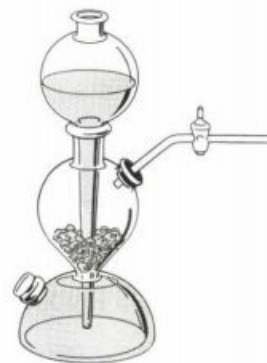
$$\text{よって密度は、} \frac{28.8}{22.4} \text{ g/L} < \frac{34}{22.4} \text{ g/L} \text{ となり、}$$

硫化水素の密度のほうが空気より大きい。

エクセル 弱酸の塩 + 強酸 $\longrightarrow$ 強酸の塩 + 弱酸



● キップの装置



370

解答

(1) (ア) AgF (イ) AgBr (ウ) AgI (エ) AgCl (2) $8.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

解説

(1) Ag^+ を含む水溶液にハロゲン化物イオンを加えると特徴的な変化をする。 F^- を入れても変化は見られないが、 Cl^- を加えると白色、 Br^- を加えると淡黄色、 I^- を加えると黄色の沈殿を生じる。これらの沈殿は光を当てると分解され(感光性)、 Ag が遊離してくる。写真がフィルムを利用していたころは、この性質を利用して AgBr が使われていた。

(2) 塩化銀の溶解度積 K_{sp} は、

$$K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-5} \times 1.3 \times 10^{-5} \\ = 1.69 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

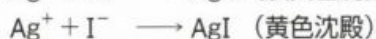
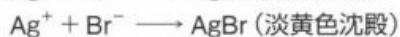
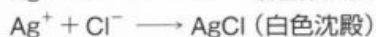
混合溶液中の塩化物イオン濃度は $[\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であるので、 $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ より

$$1.69 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \times 2.0 \times 10^{-3} \\ [\text{Ag}^+] \doteq 8.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

エクセル

・ハロゲン化銀は感光性がある。

・ Ag^+ とハロゲン化物イオンの反応

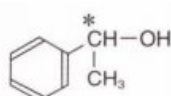


480

解答

(1) $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$

(2)

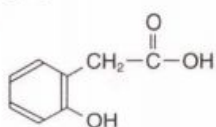


(3) (ア) ヨウ素

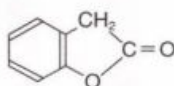
(イ) ヨードホルム

(4) $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$

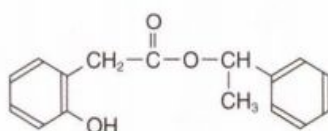
(5) (B)



(D)

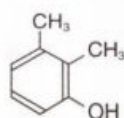


(6)



反応名…けん化(または加水分解)

(7) 6種類



解説

(1) 元素分析値から

$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} : \text{O} &= \frac{75.00}{12} : \frac{6.25}{1.0} : \frac{18.75}{16} \\ &= 1 : 1 : \frac{3}{16} \\ &= 16 : 16 : 3 \end{aligned}$$

組成式 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 、よって式量は $16 \times 12 + 16 \times 1 + 3 \times 16 = 256$ 、分子量も 256 なので、分子式も $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ である。

(2)(3) C の炭素原子の数は 8 で、このうち 6 個はベンゼン環が占める。 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ より $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ であり、また、ヨードホルム反応を示すので、C は $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ となる。

(4) C の分子式が求まったので、B の分子式も求められる。

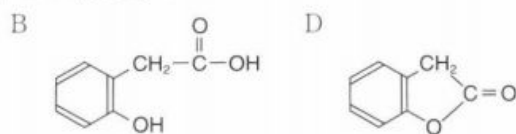
実験 2 から A の加水分解により B と C が得られる。



B の分子式は、 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} - \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ となる。

(5) B はベンゼンの二置換体であり、塩化鉄(Ⅲ)水溶液で紫色になることから、ベンゼン環に直接結合しているヒドロキシ基であるフェノール性ヒドロキシ基をもつ。また、B は化合物 C のアルコールと反応してエステルとなることから、B にはカルボキシ基も存在する。ここで、2 つの置換基の位置関係だが、加熱により酸無水物となることから、オルト二置換体と考えられる。したがって、

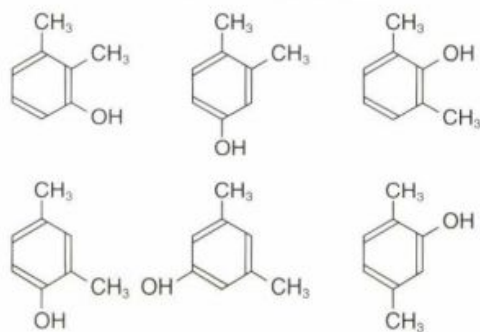
B、D の構造式は



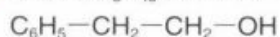
となる。

(6) A は B と C からなるエステルであり、水と反応して B と C を生じる反応は加水分解、強塩基による加水分解はけん化という。

(7) 三置換体の場合、メチル基 2 個とフェノール性ヒドロキシ基 1 個をもつ。メチル基 2 個をオルト、メタ、パラの位置に固定して、そこにヒドロキシ基を入れて考えるとわかりやすい。



エクセル 分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ のアルコール



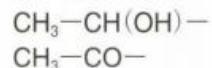
これは第 1 級アルコール



これは第 2 級アルコールで、ヨードホルム反応を示し、不斉炭素原子をもつ。

▶ 計算する前に数値をよく見て作戦を立てよう。

▶ ヨードホルム反応を示すのはエタノールと次の骨格をもつ分子である。



▶ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$
ベンジルアルコール(アルコール性ヒドロキシ基)との違いに注意。

▶ 塩基性条件下での加水分解をとくにけん化という。

517

解答

- (1) (ア) Cu_2O (イ) 赤 (ウ) カルボキシ
 (エ) +2 (オ) +1 (カ) 還元
 (2) 2:2:3

解説

ある体積の水溶液中のスクロースを $x[\text{mol}]$ 、マルトースを $2x[\text{mol}]$ とすると、

実験 A マルターゼで加水分解したあと、溶液中にはスクロース $x[\text{mol}]$ 、グルコース $4x[\text{mol}]$ が存在する。還元性を示す糖 1 mol あたり、1 mol の赤色沈殿ができるので、 $4x[\text{mol}]$ 生成する。スクロースは還元性を示さない。

実験 B インペルターゼで加水分解したあと、溶液中にはグルコース $x[\text{mol}]$ 、フルクトース $x[\text{mol}]$ 、マルトース $2x[\text{mol}]$ が存在する。

したがって、赤色沈殿は $4x[\text{mol}]$ 生成する。

実験 C 希硫酸で 2 つの糖を加水分解したあとの溶液中には、グルコース $5x[\text{mol}]$ 、フルクトース $x[\text{mol}]$ が存在する。したがって、赤色沈殿は $6x[\text{mol}]$ 生成する。

したがって、 $A:B:C=4:4:6=2:2:3$

エクセル 糖類の還元性……構造式をかいて確認しよう。

グルコース 示す
 フルクトース 示す
 スクロース 示さない
 マルトース 示す

●糖類の還元性

グルコース 示す
 フルクトース 示す
 スクロース 示さない
 マルトース 示す

521

解答

- A $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$ C $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
 E $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

解説

領域点 B では、イオン A と C の混合物に、領域点 D では、イオン C と E の混合物になっている。

アミノ酸はアミノ基とカルボキシ基をとにもつため、酸とも塩基とも反応する。

エクセル 双性イオン

塩基性を示すアミノ基と酸性を示すカルボキシ基がともに存在するので、結晶や中性前後の溶液中では双性イオンとして存在する。また、溶液の pH によって構造が変化する。

