

【第1章】

1-1 次の表の(a)～(l)に、元素記号または数字を入れて、表を完成させよ。

元素記号	原子番号	陽子数	中性子数	質量数	中性原子の電子数
^{13}C	6	a	b	c	d
^{16}O	e	f	8	g	h
i	15	j	k	31	l

解説

化学結合とは原子中の電子配置の組換えによって起こり、その原子の化学的性質は中性の原子が持つ電子数によって一義的に決まる。そして、中性の原子が持つ電子数は原子核中の陽子数と等しい。したがって、原子核中の陽子数が中性の原子中の電子数を決め、化学的性質すなわち元素としての属性を決める。そこで、陽子数を原子番号とし、陽子数が同じであるときの原子に一つの元素記号を与える。

原子番号 = 陽子数 = 中性原子の電子数 → 元素記号

また、原子の質量はほとんど陽子と中性子の質量であり、電子の質量は極めて小さい。しかも、陽子1個と中性子1個の質量はほとんど等しい。そこで、陽子と中性子の数が原子の質量を決めるので、陽子と中性子の数の和を質量数という。すなわち、次のようになる。

質量数 = 陽子の数 + 中性子の数

解答

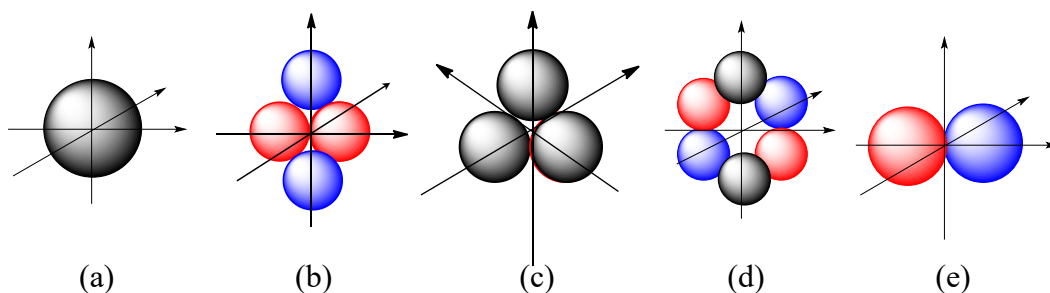
^{13}C は質量数 13 の炭素原子を表す。表より原子番号 6 であることから、陽子数は $a=6$ 、中性子数は $13-6=7$ より、 $b=7$ 、質量数 $c=13$ 、中性原子の電子数 $d=6$ となる。

^{16}O は質量数 16 の酸素原子を表す。したがって、質量数は $g=16$ 、中性子数が 8 であることから、陽子数は $16-8=8$ より、 $f=8$ 、原子番号は $e=8$ となる。中性原子の電子数は陽子数に等しいので、 $h=8$ となる。

原子番号 15 の元素は、リン P である。質量数 31 のリン原子の元素記号は $i=^{31}\text{P}$ と表される。陽子数は原子番号に等しいから、 $j=15$ 、中性子数は $31-15=16$ より $k=16$ 、中性原子の電子数は $l=15$ となる。

$a=6; b=7; c=13; d=6; e=8; f=8; g=16; h=8; i=^{31}\text{P}; j=15; k=16; l=15$

1-2 左の(a)～(e)で、p軌道を表す図として最も適当なものを選べ。



解説

原子軌道の形を覚えてもらうための問題である。図中、(a)はs軌道、(b)、(c)、(d)は、いずれも原子軌道ではない。(e)はp軌道である。

解答

(e)

1-3 次の元素はs, p, d, fのどのブロック元素に属するかを示せ。

- ① F (フッ素) ② U (ウラン) ③ Au (金) ④ Fe (鉄)
 ⑤ K (カリウム) ⑥ Sn (スズ) ⑦ Ca (カルシウム)

解説

各元素の電子配置を書いたとき、最後の電子が含まれる副殻によりs, p, d, fブロック元素に分類される。周期表を見て、何族に属するかによって、s, p, dブロック元素に属するかがわかる。また、ランタノイド系列、アクチノイド系列(別表中の元素)に属する元素は通常fブロック元素に属する。

解答

①フッ素Fは17族元素であるので、pブロック元素である。②ウランUはアクチノイド系列に属しfブロック元素である。③金Auは11族元素であり、遷移金属に属しdブロック元素である。④鉄Feも遷移金属に属し、8族元素であることから、dブロック元素であることがわかる。⑤カリウムKはアルカリ金属に属し、1族元素であることから、sブロック元素である。⑥スズSnは金属ではあるが、遷移金属ではないことに注意する。炭素と同じ14族元素に属し、pブロック元素である。⑦カルシウムCaはアルカリ土類金属に属し、2族元素に属することからsブロック元素である。

① p, ② f, ③ d, ④ d, ⑤ s, ⑥ p, ⑦ s

- 1-4 酸素の原子量を 16 とすると、酸素原子 40g に含まれる原子の数は何個か。
そのすべてがオゾン分子(O_3)を形成しているとする、オゾン分子は何個か。

解説

原子量と物質量の関係を問う問題である。原子量に g をつけた質量が、その原子 1mol の質量に等しい。また、物質量 1mol の原子・分子の個数は、アボガドロ数個(6.02×10^{23} 個)に等しい。

解答

酸素原子 1 mol の質量は 16 g になる。したがって、酸素原子 40 g の物質量は($40/16 =$) 2.5 mol である。1mol の個数は 6.02×10^{23} (アボガドロ数個) であるので、2.5mol の酸素原子の数は $6.02 \times 10^{23} \times 2.5 = 1.5 \times 10^{24}$ となる。また、オゾン分子は 3 個の酸素原子でできているので、オゾン分子の数は $1.5 \times 10^{24} \div 3 = 5.0 \times 10^{23}$ となる。
酸素原子の数： 1.5×10^{24} 個 ; オゾン分子の数： 5.0×10^{23} 個

- 1-5 環境中の水 1 L 中に含まれる汚濁物質が、過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ 79.02 mg によってちょうど酸化された。このときの化学的酸素要求量(COD)はいくらか。ただし、一定量の汚濁物質が酸化されるのに必要な過マンガン酸カリウムと酸素 O_2 の物質量の比は 4 : 5 とする。

解説

化学量論を理解しているかを問う問題である。汚濁物質(還元性物質)の量を反応した過マンガン酸カリウム量から評価するが、その量を過マンガン酸カリウム量で表記するのではなく、酸素量に換算して表記するのが化学的酸素要求量(COD)である。

解答

まず、水 1 L 中に含まれる汚濁物質と反応した過マンガン酸カリウムの物質量を求める。過マンガン酸カリウムの式量は $KMnO_4 = 39.10 + 54.95 + 16.00 \times 4 = 158.05$ であるので、79.02 mg の過マンガン酸カリウムの物質量は $79.02/158.05 = 0.5000$ mmol となる。この過マンガン酸カリウムの物質量に対応する酸素の物質量は $5/4 \times 0.5000 = 0.6250$ (mmol)となる。これを酸素の質量にすると COD の値になる。 O_2 の分子量は 32.00 であるので、 $0.6250 \times 32.00 = 20.00$ (mg)となり、COD の値は 20.00 mg L⁻¹ となる。

COD: 20.00 mg L⁻¹

【第2章】

2-1 第2周期15族の窒素原子の価電子数，原子価，およびルイス構造式を書け。

解説

第2周期15族元素という情報からだけで，価電子数，原子価を求めることができる．窒素原子であるということから，元素記号 N を使って，ルイス構造式が書ける．

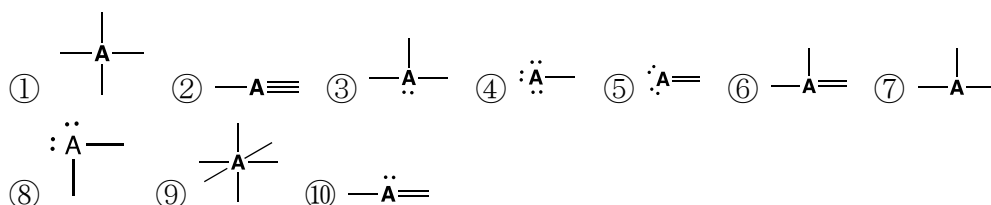
解答

15族元素ということで，15の5という数字が価電子数を表しているのので，価電子数は5である．窒素原子 N の周りにルイス式のドットを5個入れると，

$\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$ となり，一つの非共有電子対と3個の不對電子ができあがり，水素原子と結合しうる不對電子の数，すなわち，原子価は3である．

価電子数 5; 原子価 3; ルイス構造式 $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

2-2 元素 A を中心元素とする次の分子①～⑩から，八隅子則を満足しないものを選び．ただし，: は非共有電子対，線(-) は結合電子対を表す．



解説

共有結合により分子が形成し，中心原子の周りの電子の数が，希ガスの電子配置と同じ8個になると，安定化する．これを八隅子則というが，コロン(:)で表される非共有電子対では非共有電子2個，線(-)で表される共有結合では結合電子2個と数える．中心原子である A の周りにちょうど8個の電子がある場合，八隅子則を満足するというが，この問題では，8個に満たないものおよび8個より多いものを選ぶ．

解答

① 単結合が4本あり，結合電子は8個となり，八隅子則を満足する．② 三重結合が一つと単結合一つからなる．三重結合は3対の結合電子対と考え，6個の結合電子となる．さらに，一つの単結合から2個の結合電子が加わり，合計8個の

電子となり、八隅子則を満足する。③ 3本の単結合より、6個の結合電子および2個の非共有電子とは合わせて、8個となり、八隅子則を満足する。④は6個の非共有電子と2個の結合電子で、8個となり、八隅子則を満足する。⑤は4個の非共有電子と4個の結合電子で、8個となり、八隅子則を満足する。⑥は単結合2本、二重結合1本で計4個の結合対を持ち、8個の結合電子より、八隅子則を満足する。⑦は3本の単結合しかなく、6個の結合電子となり、2電子欠損のため8隅子則を満足しない。⑧は4個の非共有電子と2本の単結合による4個の結合電子と合わせて、8個の電子となり、八隅子則を満足する。⑨は、6本の単結合を持つことから、12個の結合電子となり、4電子過剰で八隅子則を満足しない。⑩は一本の単結合と二本の二重結合で、 $(2 + 4 \times 2) = 10$ 個の結合電子と2個の非共有電子を合わせて8個の電子となり、八隅子則を満足する。

⑦, ⑨

2-3 ケイ素 Si, リン P, 硫黄 S, 塩素 Cl は、それぞれ 14 族, 15 族, 16 族, 17 族元素である。その水素化合物をそれぞれ化学式で書け。

解説

ある元素の原子価の数字が、その原子が結合しうる水素原子の数である。例えば、第二周期 14, 15, 16, 17 族元素の C, N, O, F の原子価はそれぞれ 4, 3, 2, 1 であり、その水素化合物は CH_4 , NH_3 , H_2O , HF である。同様に、設問にある第 3 周期 14, 15, 16, 17 族元素の Si, P, S, Cl の原子価もそれぞれ 4, 3, 2, 1 となり、その水素化合物はそれぞれ、 SiH_4 , PH_3 , H_2S , HCl となる。 H_2O , H_2S , HF , HCl は慣習上 OH_2 , SH_2 , FH , ClH と書かない。

解答

SiH_4 , PH_3 , H_2S , HCl

2-4 次の (a) ~ (h) の結合は、① 共有結合、② イオン結合、③ 金属結合、④ 配位結合のどの結合様式をとるか、番号で答えよ。

(a) 塩化カリウムの K-Cl 結合

(b) 水分子の O-H 結合

(c) アンモニウムイオンの $\text{H}_3\text{N}-\text{H}^+$ 結合

(d) エチレン分子の C=C 結合

(e) 単体チタンの Ti-Ti 結合

(f) 銅アンモニアイオンの $\text{Cu}^{2+}-\text{N}$ 結合

(g) 単体マンガンの Mn-Mn 結合

(h) 硫化鉄(II)の Fe-S 結合

解説

アルカリ金属イオン, アルカリ土類金属イオン, 遷移金属イオンと 17 族元素(ハロゲン元素), 酸素, 硫黄との結合は, イオン結合である. C-H, N-H, O-H, C-C, C=C, C-O, C=O, C-N などの結合は, すべて共有結合に分類される. 金属元素単体の結合はすべて, 金属結合となる. 窒素や酸素などの非共有電子対を持つ元素と H^+ や遷移金属イオンなどの空の軌道を持つ元素間の結合は, 配位結合とよばれる.

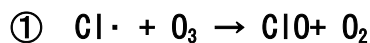
解答

(a) K はアルカリ金属元素で Cl はハロゲン元素である. したがって, イオン結合である. (b) は O-H 結合は $O\cdot$ と $H\cdot$ の不対電子同士の結合で, 共有結合である. (c) は非共有結合対と H^+ との結合であるので, 配位結合である. (d) の結合は分子を形成するので, 共有結合である. (e)(g) は単体の遷移金属であるので, どちらも金属結合である. (f) はアンモニアの窒素原子に存在する非共有電子対と空の d 軌道をもつ金属元素との間の結合であるので, 配位結合である. (h) 鉄イオン(Fe^{2+})と硫化物イオン(S^{2-})との間のイオン結合である.

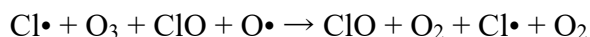
解答:

(a)-②, (b)-①, (c)-④, (d)-①, (e)-③, (f)-④, (g)-③, (h)-②

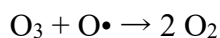
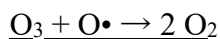
2-5 フロン CF_3Cl は紫外線を吸収して塩素ラジカルを発生する. 塩素ラジカルは次の①および②式の反応をくり返すことにより, オゾン層を破壊する. 式①②の正味の反応をかけ.

**解説**

フロンによるオゾン層破壊のメカニズムについて, 本書 p.20 のコラムに解説した. 式①と式②を足すと次のようになり,



$Cl\cdot$ と ClO が左右のバランスで消去される. したがって, 正味の反応は下のとおり.

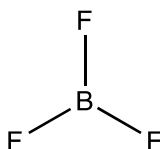
**解答**

【第3章】

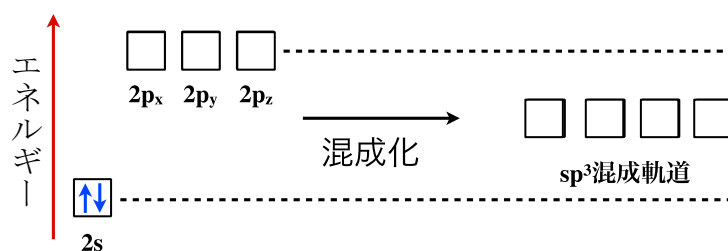
3-1 BF_3 の中心元素は sp^2 混成軌道で説明できる. BF_3 分子の形を図で示せ.

解説

ホウ素は 13 族元素で価電子の数は 3 である. 原子価は 3 で, 原子価 1 のフッ素と共有結合をし, BF_3 の分子を形成する. この分子のホウ素の周りの電子の数は 6 個で, 八隅子則を満足していない. ホウ素原子の周りで 3 つの sp^2 混成軌道が形成され, そこに 1 個ずつ電子が入り, フッ素原子の 1 個の対電子と共有結合を形成している. ホウ素原子の混成軌道を作っていない p 軌道は空軌道となっている. したがって, ホウ素原子の周りの 3 つの sp^2 混成軌道の形は同一平面上で正三角形をしており, BF_3 もまた, 平面正三角形型をしている.



解答

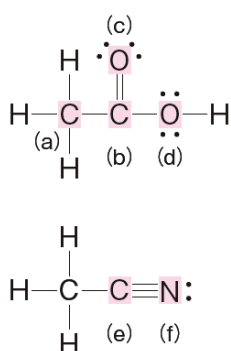
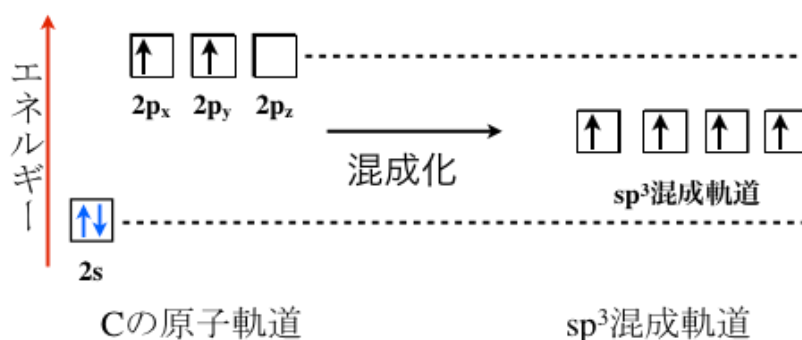
3-2 下図にメタン CH_4 の中心原子 C の原子軌道の混成化を示した. 軌道図の枠中に電子スピンを表す矢印 $\uparrow$ または $\downarrow$ を書き入れて図を完成させよ. (s 軌道にはあらかじめ電子スピンの矢印が入れてある.)

解説

炭素 C は 14 族元素であり, 価電子数 4 である. したがって, 4 個の電子が原子軌道に入ると, 2s 軌道に 2 個, 2p 軌道に 2 個入る. 2s 軌道ではパウリの排他律にしたがい, スピンを互いに逆にして 2 個入る. また, 2p 軌道では, フントの法則にしたがい 3 つの等しいエネルギーをもつ 2p 軌道のうちの 2 つの 2p 軌道にスピンの方向をそろえて 1 個ずつ入る. メタン分子の形は正四面体構造をしており, $\angle\text{HCH}$ は 109.5° となり, 4 つの水素および C-H 結合は等価である. 原子軌道から考えると, 対電子は 2, 原子価も 2 となり, メタンの化学構造 CH_4 を説明できな

い。そこで、一つの $2s$ 軌道と 3 つの $2p$ 軌道を混成化させ、4 つのエネルギーの等しい sp^3 混成軌道を作ると、4 つの価電子が sp^3 混成軌道にスピンの向きを同じにして、1 個ずつ配置する。これにより 4 個の不対電子が形成し、水素の不対電子と結びついて 4 本の共有結合が形成される。したがって、4 つの水素および C-H 結合は等価となる。さらに、四つの sp^3 混成軌道は正四面体構造をしており、二つの軌道間の角度は 109.5° となる。この混成軌道の考え方でメタン分子の形が説明できる。

解答



3-3 左図の酢酸とアトニトリルのルイス構造式から、(a)～(f)の色をつけた部分の原子の混成軌道が、① sp 混成軌道、② sp^2 混成軌道、③ sp^3 混成軌道のいずれであるか、番号で答えよ。

解説

混成軌道によってできる結合はすべて σ 結合である。したがって、すべての結合が σ 結合で、 π 結合が存在しない場合、 p 軌道のすべてが s 軌道と混成化され、 sp^3 混成軌道を形成する。二重結合が一つあれば、 σ 結合と π 結合があることになる。 π 結合が一つの場合、 sp^2 混成軌道を形成しない残りの一つの p 軌道が π 結合を形成する。三重結合の場合は、一つの σ 結合と二つの π 結合であるので、 sp 混成軌道を形成しない残り二つの p 軌道がそれぞれ二つの π 結合を形成する。これは、炭素原子であっても、窒素および酸素原子であっても、考え方は変わらない。

解答

解説で述べた原則に基づくと、(a) すべて σ 結合であるので、 sp^3 混成軌道である。

(b)(c) 二重結合が一つあるので π 結合が一つであり、混成化していない p 軌道が一つである。したがって、炭素も酸素も sp^2 混成軌道を形成している。(d) π 結合が存在しないので、 sp^3 混成軌道である。(e)(f) 三重結合が一つあるので、 π 結合は二つであり、混成化していない p 軌道が二つある。したがって、炭素も窒素も sp 混成軌道を形成している。

(a)-③; (b)-②; (c)-②; (d)-③; (e)-①; (f)-①

3-4 次の①～⑥の分子から無極性分子を選び、番号で答えよ。電気陰性度は H : 2.1, C : 2.5, N : 3.0, O : 3.5, S : 2.5, Cl : 3.0 とする。

- ① 二酸化硫黄 SO_2 ② 硫化水素 H_2S ③ クロロホルム $CHCl_3$
④ アセチレン $HC \equiv CH$ ⑤ アンモニア NH_3 ⑥ 四塩化炭素 CCl_4

解説

異なる原子間の結合では、一般に電気陰性度が異なるため、結合は分極する。そのとき、分子の形によっては、極性が生じ、双極子モーメントを持つ。また、分極によるベクトルが分子の形によっては、ちょうど釣り合い、双極子モーメントを持たなくなる。したがって、結合によって生じた分極が釣り合っているかどうか、無極性であるかないかを判断する基準となる。

解答

① 二酸化硫黄はオゾンと同様折れ曲がった分子であるため、極性分子となる。
② 硫化水素は水分子と同様、折れ曲がった分子であるため、極性分子となる。③ クロロホルムはメタンと同様、正四面体構造を持つ。3つの塩素の電気陰性度が大きく、負に帯電する。一方、水素は電気陰性度が低く、正に帯電するので、3つの塩素と水素との方向で双極子モーメントが生じ、極性分子である。④ アセチレン分子は三重結合を有するので、炭素原子は sp 混成軌道を形成している。したがって、アセチレン分子は直線分子となる。C-C 結合間は同一元素であるため、分極をしていない。C-H 結合は電気陰性度の違いからわずかに水素が正に、炭素が負に帯電し分極しているが、直線分子であるため、その双極子モーメントは釣り合い、無極性分子となる。⑤ アンモニアは三角錐型の分子構造をしており、水素が正に、窒素が負に帯電しており、双極子モーメントを持つ。⑥ 四塩化炭素はメタンと同様、正四面体構造を持つ。塩素の電気陰性度は炭素の電気陰性度より大きいため、塩素は負に、炭素は正に帯電しており、C-Cl 結合は分極している。しかし、正四面体構造では、その分極した双極子モーメントの和は釣り合い、打ち消しあうため、無極性分子となる。

無極性分子：④，⑥

3-5 炭酸ガスが温室効果ガスとして作用するメカニズムについて説明せよ。

解説

本書でも述べたように、二つ以上の異なる原子からなる3原子以上の分子(温室効果ガス)は、電気陰性度の差によりその結合が分極、すなわち、正および負に帯電している。そして、分子が振動すると双極子モーメントは必ず変化する。この変化に対応する赤外線が吸収され、分子は激しく振動する。太陽から地球に降り注ぐ可視光は、大気中の分子にほとんど吸収されることなく、地上に降り注ぐ。地球はいったん光を吸収し、その多くを熱として放出する。そのとき赤外線が地球外に放出され、太古の昔から地球の温度は吸収するエネルギーと放出するエネルギーがほぼ釣り合って、地球の温度は室温付近に保たれている。しかし、放出される赤外線のエネルギーが、温室効果ガスに吸収されると、放出されるエネルギーの量が減るため、より高い温度で吸収と放出エネルギーが釣り合うことになる。これはちょうど温室のガラスが可視光を透過するが、赤外線を遮断するために温室内の温度が外気より高くなる原理と同様であるため、温室効果とよばれている。このように、温室効果ガスの濃度の増大が、地球の温度上昇をもたらすのである。

解答

炭酸ガスは可視光を吸収しないが、赤外線を吸収するため、ちょうど温室のガラスのように、地球に入ってくる可視光を吸収しないで透過させ、地球から放出される赤外線を吸収している。これにより、地球のエネルギーの出入りのバランスが崩れ、気温上昇につながっていると考えられている。

【第4章】

4-1 次の①～⑩の物質のうち、分子間で水素結合が働いているものをすべて番号で答えよ。

- ① ジエチルエーテル $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ② エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ③ 水素 H_2
④ 水 H_2O ⑤ 酸素 O_2 ⑥ クロロホルム CHCl_3 ⑦ ベンゼン C_6H_6
⑧ アンモニア NH_3 ⑨ ドライアイス CO_2 ⑩ フッ化水素 HF

解説

電気陰性度の図(図 3-21, p.37)を見ると、窒素 N, 酸素 O, フッ素 F の値が特に大きく、それぞれ 3.0, 3.5, 4.0 となる。水素 H は 2.1 であるので、その差は非常に大きい。これらの原子が水素原子と結合すると、その結合の分極の度合いは、他の分子における原子間の分極に比べ非常に大きくなる。すなわち、H は正に、N, O, F は負に帯電し、分子間で正に帯電した H と負に帯電した N, O, F は静電引力がことのほか強くなる。N-H...N-H, O-H...O-H, F-H...F-H などの相互作用が特に強いため、このような分子間相互作用のことを水素結合という。注意してほしい点は、水素結合は共有結合やイオン結合のような化学結合ではなく、分子間力であることである。

解答

① エーテル結合は -C-O-C- であり、O-H 結合がないので、水素結合は働かない。このことは、ジエチルエーテルの沸点が低いことに反映されている。② エタノールには O-H 結合があるので、水素結合が分子間で働く。③ 水素は無極性分子であるため、水素結合は働かない。④ 水は二つの O-H 結合を持ち、分子間で水素結合が働く。このため、水は分子量が低いにもかかわらず、高い沸点を持っている。⑤ 酸素は無極性分子であるため、水素結合は働かない。⑥ クロロホルムは極性分子であるが、O-H, N-H, F-H のいずれの化学結合も持たないため、水素結合は働かない。⑦ ベンゼンは無極性分子であるため、水素結合は働かない。⑧ アンモニアは、3つの N-H 結合を持っていおり、水素結合が働く。⑨ ドライアイスは無極性分子であるため、水素結合は働かない。⑩ フッ化水素は H-F 結合があり、分子間で水素結合が働く。

②, ④, ⑧, ⑩

4-2 水の状態図(左図)に関して、(a)～(d)の問いに答えよ。

- (a) 領域I ~ III の状態はそれぞれ気体, 液体, 固体のいずれか.
 (b) 1 気圧における点A およびB の名称を答えよ.
 (c) 点C の名称を答えよ.
 (d) 圧力 5 hPa, 温度 0.01°C のとき, 水の状態を答えよ.

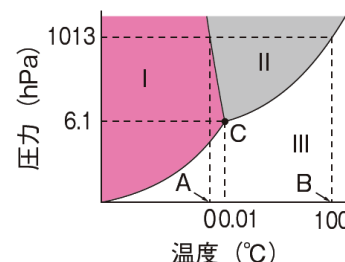
**解説**

図 4-6 の水の状態図に関する問題である. 図の見方, 名称等が正しく記憶かつ理解されているかを問う問題である.

解答

- (a) I: 固体; II: 液体; III: 気体
 (b) 点 A: 標準凝固点(融点); 点 B: 標準沸点
 (c) 点 C: 三重点
 (d) 気体

4-3 質量パーセント 96%の濃硫酸 H_2SO_4 のモル濃度を答えよ. ただし, この濃硫酸の密度 (25°C) は 1.831 とする.

解説

質量パーセント濃度をモル濃度に変換する問題である. 変換するには溶液の密度が必要である. 考え方は, 溶液 1L の質量を密度より計算し, 質量パーセント濃度より溶質の質量を求め, それを式量で割ることにより物質量を求める. このときの物質量が溶液 1 L あたりの物質量となるので, モル濃度となる.

解答

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の式量} = 1.01 \times 2 + 32.06 + 16.00 \times 4 = 98.08$$

$$\text{濃硫酸 1 L の溶質の質量} = 1000 \times 1.831 \times 0.96 = 1.75776 \times 10^3 \text{ (g)}$$

$$\text{濃硫酸 1 L の溶質の物質量} = 1.75776 \times 10^3 / 98.08 = 1.792 \cdots \times 10 = 18 \text{ (mol)}$$

濃硫酸のモル濃度: 18 M (有効数字 2 桁)

4-4 未知試料 0.100 g を量り取り, ベンゼン 10.0 g に溶かし, 凝固点降下度を測定したところ, 0.198°C であった. 未知試料の分子量はいくらか. ベンゼンのモル凝固点降下度は $5.12 \text{ K kg mol}^{-1}$ とする.

解説

図 4-11(p.49) に沸点上昇度より分子量を求める計算方法が示してあるが, これと同様に, 凝固点降下度から分子量を求めることができる. 図 4-11 に従って求め方

を書くと、次のようになる。

未知試料の質量 $w(\text{g}) \rightarrow$ 溶媒に溶かす, 溶媒の質量 $W(\text{g}) \rightarrow$ 凝固点降下度測定 $\Delta t(^{\circ}\text{C}) \rightarrow$ モル凝固点降下度 $K_f(\text{K kg mol}^{-1})$, 式 4.12 $\rightarrow$ 溶液の質量モル濃度の算出 $m(\text{mol kg}^{-1}) \rightarrow$ 式 4.11 $\rightarrow$ 溶質の分子量の決定 $M(\text{g mol}^{-1})$

解答

ベンゼンのモル凝固点降下度 $K_f = 5.12 \text{ K kg mol}^{-1}$

式 4.12 より 溶液の質量モル濃度 $m = \Delta t / K_f = 0.198 / 5.12 = 3.867 \times 10^{-2} (\text{mol kg}^{-1})$

式 4.11 より 分子量 $= 1000 w / (mW) = 1000 \times 0.100 / (3.867 \times 10^{-2} \times 10.0) = 2.585 \cdots \times 10^2 = 2.59 \times 10^2 (\text{g mol}^{-1})$

分子量: 259

4-5 パーチャルウォーターについて、詳しく説明せよ。**解説**

第 4 章 Introduction (p41)を参照する。

解答

日本は大量の食料や食品を輸入しているが、それらを生産するには大量の水が使われているはずである。したがって、食料品を輸入した場合、食料品それ自体に水はわずかししか含まれていなくても、その食料品を生産するための水も輸入していることになる。このように、食料品を生産するのに必要な水のことをパーチャルウォーターという。

【第5章】

5-1 1.0 L の容器に入った気体の圧力を 25 °C で測定したところ、 1.50×10^2 kPa であった。この気体の入った容器の温度を 125 °C にしたとき、圧力はいくらになるか。

解説

一定体積における状態 1 の圧力および温度の条件および状態 2 の温度から状態 2 の圧力を求める問題である。本書では取り上げていないが、これはゲイリュサックの法則を用いれば、解くことができる。すなわち、

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2.$$

の関係を用いればよい。このときの温度は、摂氏ではなく絶対温度を用いる。摂氏の温度に 273 を足せば絶対温度となる。

解答

$$1.50 \times 10^2 / (273+25) = P_2 / (273+125)$$

$$P_2 = 1.50 \times 10^2 \times (398 / 298) = 2.00 \times 10^2 \text{ (kPa, 有効数字 3 桁)}$$

$$\underline{2.00 \times 10^2 \text{ kPa}}$$

5-2 ある系に熱エネルギー q 、仕事 w が流入(正の値)あるいは流出(負の値)したときの内部エネルギー変化を ΔU とすると、これらの物理量の間に成立する関係式を示し、熱力学第一法則を説明せよ。

解説

非常に重要なエネルギーの法則にエネルギー保存則がある。これは、力学において位置エネルギーと運動エネルギーの関係で論じられる。すなわち、物質がある高さから落下するとき、落下点までの位置エネルギーとそのときの運動エネルギーの和は一定であり、エネルギーは保存される。このエネルギー保存則を熱力学に応用したのが、熱力学第一法則である。ある系の最初の状態 1 が持っているエネルギーを内部エネルギーと呼び、 U_1 と表す。この系に外界から熱 q と仕事 w が注入($q, w > 0$)または放出($q, w < 0$)され、状態 2 になったとする。状態 2 の内部エネルギーを U_2 とすると、状態 1 に熱と仕事加わったエネルギー総和と状態 2 の内部エネルギーはエネルギー保存則から考えて、等しい。すなわち、

$$U_2 = U_1 + q + w$$

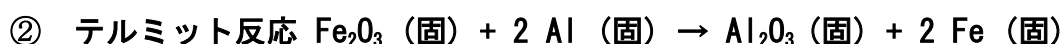
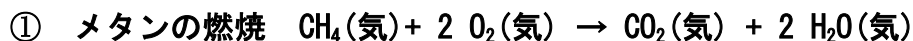
したがって、 $\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$ となる。

解答

$$\Delta U = q + w$$

ある系に熱と仕事が入力または放出されたとき、その二つのエネルギー総和は系の内部エネルギー変化に等しい。

5-3 巻末付表 7 の標準生成エンタルピーを参照して、次の反応①～③の標準エンタルピー変化をそれぞれ求めよ。



解説

ある反応の標準反応エンタルピー変化 ΔH_r° は、反応物および生成物の標準生成エンタルピー総和の差に等しい。

標準反応エンタルピー変化 = 生成物の標準生成エンタルピーの総和 - 反応物の標準生成エンタルピーの総和

解答

$$\begin{aligned} \text{①} \quad \Delta H_r^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{気}))] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] \\ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - (-74.87 - 0) = -802.2 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{②} \quad \Delta H_r^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{Fe})] - [\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2 \Delta H_f^\circ(\text{Al})] \\ &= (-1676 + 0) - (-824.2 - 0) = -851.8 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

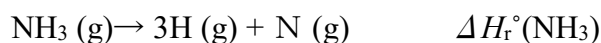
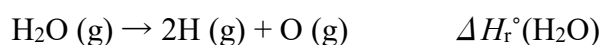
$$\begin{aligned} \text{③} \quad \Delta H_r^\circ &= [2 \Delta H_f^\circ(\text{Al}) + 3 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)] - 2 \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) \\ &= 0 + 0 - 2 \times (-1676) = +3352 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\text{①: } -802.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \text{②: } -851.8 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \text{③: } 3352 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5-4 水 $\text{H}_2\text{O}(\text{気})$ の標準生成エンタルピー（付表 7 参照）、水素 $\text{H}(\text{気})$ および酸素 $\text{O}(\text{気})$ の原子化エンタルピー（表 5.1 参照）より、O-H 結合の結合エネルギーを求めよ。また、同様にアンモニア $\text{NH}_3(\text{気})$ の生成エンタルピーおよび水素、窒素の原子化エンタルピーより N-H 結合の結合エネルギーを求めよ。

解説

ヘスの法則を用いて、次の反応の標準反応エンタルピー変化 $\Delta H_r^\circ(\text{H}_2\text{O})$ および $\Delta H_r^\circ(\text{NH}_3)$ を求める。



水の O-H 結合は 2 本あるので、 $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$ の 1/2 が結合エネルギーとなる。また、N-H 結合は 3 本あるので、 $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)$ の 1/3 が結合エネルギーとなる。

解答：

H(g), O(g), N(g) の標準生成エンタルピーは原子化エンタルピーとよばれ、表 5-1 より、



また、水およびアンモニアの標準生成エンタルピーは付表 7 より



したがって、O-H の結合エネルギーは

$$\begin{aligned} 2 \Delta H_b^\circ(\text{O-H}) &= \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = [2 \Delta H_f^\circ(\text{H}) + \Delta H_f^\circ(\text{O})] - \Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] \\ &= (2 \times 218 + 249) - (-241.8) \\ &= 9268 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{) より} \end{aligned}$$

$$\Delta H_b^\circ(\text{O-H}) = 463.4 = 463 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

N-H の結合エネルギーは

$$\begin{aligned} 3 \Delta H_b^\circ(\text{N-H}) &= \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) = [3 \Delta H_f^\circ(\text{H}) + \Delta H_f^\circ(\text{N})] - \Delta H_f^\circ[\text{NH}_3(\text{g})] \\ &= (3 \times 218 + 473) - (-45.94) \\ &= 1172.94 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$\Delta H_b^\circ(\text{N-H}) = 390.94 \cdots = 391 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

O-H 結合：463 kJ mol⁻¹， N-H 結合：391 kJ mol⁻¹

5-5 エネルギー問題に関する「トリレンマ」について詳しく説明せよ。

解説

第 5 章 Introduction (p.53) を参照する。人類は限りある資源を使って現在の文明を築いてきた。今後も現在の文明を維持していけるかはどうかについては、まさにエネルギー問題が深く関わっている。我々がこれまで用いてきたエネルギーには石油・石炭・天然ガス等の化石燃料、ダム建設を伴う水力発電、核分裂を利用した原子力発電、そして、近年注目されつつある自然エネルギーなどがある。しかし、いずれも長所と短所があり、決定的なエネルギーとは言えない。それは、経済的な問題、供給量の問題および環境問題の 3 つをクリアするエネルギーとは言えないからである。化石燃料を用いたエネルギーは経済的な問題はクリアして

いるが、供給量や温室効果ガスの排出に問題を抱えている。水力発電もまた、経済的な問題はクリアしているが、ダムを建設するのに自然を破壊するため、新たなダム建設が見込めず供給量や環境問題を抱えている。原子力発電は経済的な問題や供給量の問題はクリアしているが、核廃棄物問題や原子力発電所の事故などの環境問題を抱えている。自然エネルギーは環境問題や供給資源量はクリアしているが、価格が高く経済的な問題を抱えている。価格が高いことから、供給資源は無尽蔵でも供給量は大きくならない。この様に、2つの問題がトレードオフの関係にある場合をジレンマと言うが、3つの問題が関係している場合をトリレンマという。

解答

エネルギー問題において、経済問題、供給量の問題および環境問題の3つの問題を完全に満足するエネルギー資源が未だ存在しないことから、3つのいずれかを犠牲にして選ばなければならない状況をさして、「トリレンマ」という。

【第6章】

6-1 熱力学第二法則を次の(a)(b)2つの表現で述べよ.

(a) トムソンの原理 (b) クラウジウスの原理

解説

熱力学第二法則を表現する二つの原理が知られている. この二つの原理は全く同じ原理に基づくもので, その根本は「有限回の操作で物体は絶対零度には達し得ない」という原理から生じる. トムソンの原理はカルノーサイクル〔理想気体の入った思考上のエンジン, 図 6-5(a)〕のエンジン効率が 1 となる条件が, 低温物質の温度が絶対零度であるということから生まれる. すなわち, 高温物質から取り入れた熱 q_1 を完全に仕事に変換するには, 低温物質が絶対零度である必要があり, 絶対零度に物質が到達できない以上, 完全に熱を仕事に変換できない. 逆に言うと, どのような理想的なエンジンであろうとも, 高温物質から吸収した熱 q_1 の一部 q_2 を低温物質に捨てない限り, 熱を仕事に変換することができない.

クラウジウスの原理では, もし, 絶対零度が得られて効率 1 のエンジンが手に入ったとき, 低温物質が絶対零度ではないエンジンと組み合わせると, 我々が経験しないような現象が起こることから生まれる. 図 6-6 のように効率が 1 ではない右のエンジンに外界から仕事を入れて逆に回わすと, 低温物質から高温物質に熱を移動させることができる (クーラーや冷蔵庫の原理). この装置をヒートポンプと言うが, このヒートポンプと絶対零度が得られた効率 1 のエンジンを組み合わせると, 我々が経験した事のない結論が得られる. エンジンは高温物質から得た熱 q_1 を低温物質(絶対零度)に捨てることなく, 効率 1 で仕事に変換し, ヒートポンプは得られた仕事を使って, 熱 q_2 を低温物質から高温物質へ移動させる. このとき, 加えられた仕事は熱 q_1 となり, 合わせて q_1+q_2 の熱が高温物質に加わる (熱力学第一法則). 結局, 正味の熱の移動は低温物質から高温物質に移動しているだけである. このとき, 効率 1 のエンジンは熱を低温物質(絶対零度)に捨てていないので, エンジンが回っても全く外界に変化を与えていない. なぜなら, 与えた仕事はヒートポンプによって元の高温物質に熱として戻っているからである. したがって, この図は他に何ら変化を与えることなく, 熱が低温物質から高温物質に移動していることになる. しかし, 我々は自発的に低温物質から高温物質に熱が移動している現象を観測したことがない. この議論で, 絶対零度の低温物質が決して得られなければ, 必ず, エンジンはいくらかの熱を低温物質に捨てなければ

ならず、低温物質の温度はしだいに上がり、やがてエンジンの効率は下がり、熱の移動は止まる。

解答

- (a) 熱を捨てることなく熱を完全に仕事に変換することはできない。
- (b) 他にいかなる変化も与えず、低温物質から高温物質に熱を移動させることはできない。

6-2 次の①～⑤の変化のうち、()内の物質のエントロピーが減少しているものを選び、番号で答えよ。

- ① 氷が解けて水になった。(水)
- ② コップの中の水が蒸発して、空になっていた。(水)
- ③ 鉄が赤くなるまで、鉄の温度を上昇させた。(鉄)
- ④ 冷たくひやしたコップの表面が水滴で曇った。(水)
- ⑤ ドライアイスの塊が小さくなった。(二酸化炭素)

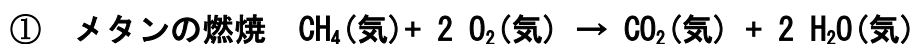
解説

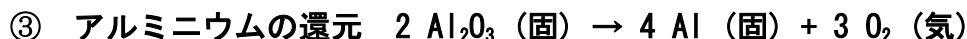
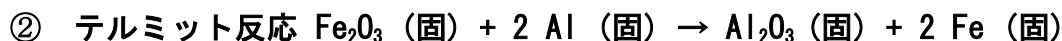
状態の数が増大するとエントロピーが増大し、状態の数が増大するとエントロピーは減少する。固体から液体になると、流動できる液体の方が明らかに場合の数が増大するので、エントロピーは増大する。液体から気体になると、場合の数が増大し、エントロピーは増大する。また、状態変化を伴わない場合、温度が上昇すると、原子や分子の熱振動がはげしくなり、場合の数が増大し、エントロピーが増大する。

解答

- ① 固体から液体になったので、水のエントロピーは増大した。
 - ② 液体から気体になったので、水のエントロピーは増大した。
 - ③ 鉄の温度が上昇したので、鉄のエントロピーは増大した。
 - ④ 気体から液体になったので、水のエントロピーは減少した。
 - ⑤ 固体から気体になったので、二酸化炭素のエントロピーは増大した。
- エントロピーが減少したのは、④である。

6-3 巻末付表7の標準エントロピーを参照して、次の反応①～③の標準エントロピー変化をそれぞれ求めよ。



**解説**

物質の標準状態のエントロピーを標準エントロピーというが、化学反応における生成物の標準エントロピーの総和と反応物の標準エントロピーの総和の差が、反応の標準エントロピー変化になる。

解答

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad \Delta S_r^\circ &= [S^\circ(\text{CO}_2) + 2 S^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [S^\circ(\text{CH}_4) + 2 S^\circ(\text{O}_2)] \\ &= (213.6 + 2 \times 188.7) - (186.1 + 2 \times 205.0) \\ &= -5.1 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{2} \quad \Delta S_r^\circ &= [S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 S^\circ(\text{Fe})] - [S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2 S^\circ(\text{Al})] \\ &= (50.92 + 2 \times 27.28) - (87.4 + 2 \times 28.33) \\ &= -38.58 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{3} \quad \Delta S_r^\circ &= [4 S^\circ(\text{Al}) + 3 S^\circ(\text{O}_2)] - 2 S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) \\ &= (4 \times 28.33 + 3 \times 205.0) - 2 \times 50.92 \\ &= 626.5 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \end{aligned}$$

①: $-5.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ②: $-38.58 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ③: $626.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

6-4 Q3 の反応①～③に関して、下の (a) (b) の問いに答えよ。

(a) Q3 の反応①～③の標準ギブズエネルギー変化を求めよ。

(b) 標準状態での Q3 の反応①～③は、熱力学的に有利であるか不利であるか、それぞれ答えよ。

解説

この問題の解法は二つある。一つは定義 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ に従って、5-3 および 6-3 の結果から求める。もう一つは巻末付表 7 の標準生成ギブズエネルギーの値を用いて、反応の標準ギブズエネルギーを求める。両者の値は、原理的には一致すべきものであるが、計算の丸めによる違いや参照データが異なっていることもあり得るため、若干の違いが認められる。このようにして、求めた反応の標準ギブズエネルギー ΔG_r° は孤立系でのエントロピーと関係があり、 $\Delta G_r^\circ < 0$ であれば、孤立系のエントロピーが増大し自発的に反応は進行する。 $\Delta G_r^\circ > 0$ であれば、孤立系のエントロピーは減少し、自発的に反応は進行しない。

解答

(a) 5-3 および 6-3 の結果から

- ① $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - 298 \times \Delta S_r^\circ = -802.2 - 298 \times (-5.1) \times 10^{-3} = -800.7 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
 ② $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - 298 \times \Delta S_r^\circ = -851.8 - 298 \times (-38.58) \times 10^{-3} = -840.3 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
 ③ $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - 298 \times \Delta S_r^\circ = 3352 - 298 \times (626.5) \times 10^{-3} = 3165 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$

巻末付表 7 の標準生成ギブズエネルギーの値より

- ① $\Delta G_r^\circ = [\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) + 2 \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{気}))] - [\Delta G_f^\circ(\text{CH}_4) + 2 \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)]$
 $= [-394.4 + 2(-228.6)] - (-50.79 - 0) = -800.8 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
 ② $\Delta G_r^\circ = [\Delta G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 \Delta G_f^\circ(\text{Fe})] - [\Delta G_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2 \Delta G_f^\circ(\text{Al})]$
 $= (-1582 + 0) - (-742.2 - 0) = -839.8 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
 ③ $\Delta G_r^\circ = [2 \Delta G_f^\circ(\text{Al}) + 3 \Delta G_f^\circ(\text{O}_2)] - 2 \Delta G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3)$
 $= 0 + 0 - 2 \times (-1582) = +3164 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$

(b) ①: $\Delta G_r^\circ < 0$ より生成物有利, ②: $\Delta G_r^\circ < 0$ より生成物有利, ③: $\Delta G_r^\circ > 0$ より生成物不利

(a) 5-3 および 6-3 の結果から ①: $-800.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, ②: $-840.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, ③: 3165 kJ mol^{-1}

巻末付表 7 より ①: $-800.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, ②: $-839.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, ③: 3164 kJ mol^{-1}

(b) ①: 有利, ②: 有利, ③: 不利

6-5 自動車の排気ガス中の有害な物質を無害な物質に変える三元触媒につ

いて, 3 つの元素名と元素記号, 触媒作用を書け.

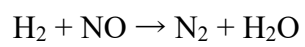
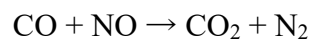
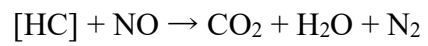
解説

第 6 章 Topic (p.81)参照. 自動車の排気ガス中に含まれる炭化水素 HC, 一酸化炭素 CO および窒素酸化物 NO_x の有害物質を無毒化する排気ガス浄化装置に三元触媒が使われている. 三元触媒には, プラチナ, パラジウム, およびロジウムが使われており, これらの金属が有害物質を吸着し, 金属上でこれらの有毒物質が反応して, 無毒化する. HC および CO は酸化されると無害な CO_2 と H_2O が生成し, NO_x は還元されると, 無害な N_2 が生成する. これらの有害物質が, 金属表面上で理想的な酸化還元反応が起こると, 有害物質は無害な CO_2 , H_2O , N_2 に変化し排出される.

解答

元素名および元素記号: 白金 Pt, パラジウム Pd, ロジウム Rh

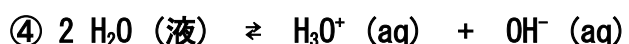
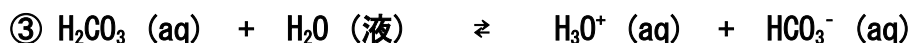
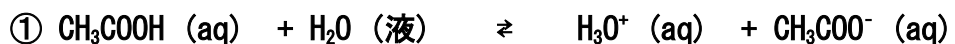
触媒作用: 金属表面に炭化水素 CH, 一酸化炭素 CO, 窒素酸化物 NO_x を吸着して, 次式で示すような酸化還元反応により, 無害化する作用を言う.



ただし，化学量論は無視している．

【第7章】

7-1 次の①～④の酸塩基平衡に関して、下線部分の物質は酸であるか塩基であるかを答えよ。

**解説**

ブレンステッドの酸塩基の定義によれば、水素イオン(プロトン)を与える物質を酸といい、水素イオンを受け取る物質を塩基という。したがって、下線部分の物質が反応の進行により、水素イオンを与えるか受け取っているかで酸塩基を判断する。

解答

①酢酸イオン CH_3COO^- は H_3O^+ から水素イオンを受け取っているので塩基である。

②下線部分の水は水素イオンを NH_3 に与えているので、酸である。

③下線部分の水は H_2CO_3 から水素イオンを受け取っているので、塩基である。

④ OH^- は H_3O^+ から水素イオンを受け取っているので、塩基である。

① 塩基 ② 酸 ③ 塩基 ④ 塩基

7-2 1.0 M の塩酸を 1 mL とり、100 mL のメスフラスコに入れ、標線まで水を入れて希釈した。希釈した塩酸の濃度および pH を答えよ。

解説

希釈操作によって得られる溶液の濃度を問う問題である。ある濃度の溶液を溶媒で 100 倍に薄めると、濃度は最初の 1/100 の濃度になる。塩酸は強酸であり、完全解離しているので、水素イオン濃度は塩酸濃度に等しい。

解答

1.0M 塩酸 1mL の溶液をメスフラスコによって、100mL にしているので、これは 100 倍希釈になる。したがって、塩酸の濃度は 1.0M の 1/100 の濃度になる。すなわち、

$$[\text{HCl}] = 1.0/100 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}, \quad \text{塩酸は完全解離であるので} [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

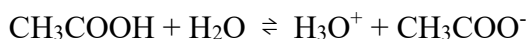
$$\text{したがって, } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1.0 \times 10^{-2}) = 2.00$$

1.0 × 10⁻² M, pH 2.00

7-3 1.0 M の酢酸を 1 mL とり, 100 mL のメスフラスコに入れ, 標線まで水を入れて希釈した. 希釈した酢酸の濃度および pH を答えよ. ただし, 酢酸の酸解離定数を 1.8×10^{-5} とする.

解説

希釈による濃度は 7-2 の塩酸のときと同様である. しかし, 酢酸は弱酸であるのわずかしが解離しない.



どの程度解離するかは, 酸解離定数 K_a に支配されており, 次の式で与えられる.

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad (\text{式 7.33, p.96})$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, 酢酸の初濃度を $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$ とすると, K_a は非常に小さいので,

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 \quad ([\text{CH}_3\text{COOH}]_0 < 100K_a \text{ のとき, ほぼ成立する})$$

これらの条件より, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ の値を求め, pH を求める.

解答

7-2 同様, $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 K_a \text{ より}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 K_a} = \sqrt{0.010 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 4.2 \times 10^{-4} \text{ (M)}$$

$$\text{pH} = -\log(4.2 \times 10^{-4}) = 3.38$$

$$\underline{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M, pH } 3.38}$$

7-4 0.10 M の酢酸を 50 mL と 0.10 M の酢酸ナトリウム 100 mL を混合したときの pH はいくらか. これに 1.0 M の塩酸 1 mL を添加したときの pH はいくらか. また, 純水 150 mL に 1.0 M の塩酸 1 mL を添加したときの pH はいくらか.

解説

弱酸である酢酸とその共役塩基である酢酸イオンの濃度比が 1/10 から 10/1 程度で存在すると緩衝作用が働く。この問題は、緩衝作用が働いている濃度領域における緩衝液の pH を求める問題である。教科書中の式 7.34 を用いて pH を求める。また、強酸である 1.0 M 塩酸 1mL を緩衝液に加えたときの pH 変化と純水に加えたときの pH 変化の違いを比べて、緩衝作用の働きを知る。

解答

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) - \log\left(\frac{0.10 \times 50}{0.10 \times 100}\right) = 5.05$$

緩衝液に 1.0M HCl 1 mL を添加すると、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ が増加し、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が減少する。したがって、

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ &= -\log(1.8 \times 10^{-5}) - \log\left(\frac{0.10 \times 50 + 1.0 \times 1}{0.10 \times 100 - 1.0 \times 1}\right) = 4.92 \end{aligned}$$

純水 150mL に 1.0 M HCl 1 mL を添加すると、 $[\text{HCl}] = 1.0/151 = 6.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ したがって、pH=2.18

5.05, 4.92, 2.18

7-5 雨水の pH が 5.6 以下になると酸性雨という。中性は pH=7.0 なのに、なぜ基準値が 5.6 以上という酸性領域にあるのか説明せよ。

解説

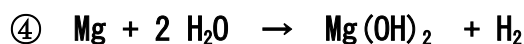
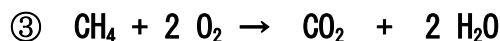
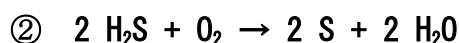
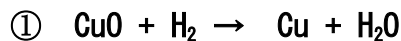
大気に酸が含まれていなければ、雨水は pH7.0 になるべきであるが、実際には酸性雨の基準が 5.6 以下であるということは、汚染されていない大気中に酸として働く物質が存在していることを意味している。それは、二酸化炭素である。大気中に約 300ppm 含まれる二酸化炭素が水に溶解すると、炭酸となり、酸性を示す。炭酸は弱酸であるので、二酸化炭素による pH の低下はそれほど大きくはないが、どんなに汚染されていない雨水も pH 5.6 程度の酸性を示すのである。雨水に硫黄酸化物や窒素酸化物による酸性物質が溶け込むと、これらはより強酸であるので、pH は 5.6 より低下し、酸性雨とよばれるようになる。

解答

大気中に約 300ppm 含まれる二酸化炭素が雨水に溶け込み、炭酸となり、pH5.6 程度の弱酸性を示すから。

【第8章】

8-1 次の①～⑤の酸化還元反応のうち、下線部分の原子が還元されているものを選び、番号で書け.



解説

教科書 p103 の表 8-1 に示した規則に従って、対応する原子の酸化数を求め、反応の前後で酸化数が減少しているものが還元されており、増加するものが酸化されている.

解答

① H: $0 \rightarrow +1$ 増加しているので、酸化された

② O: $0 \rightarrow -2$ 減少しているので、還元された

③ C: $-4 \rightarrow +4$ 増加しているので、酸化された

④ H: $+1 \rightarrow 0$ 減少しているので、還元された

⑤ Mn: KMnO_4 に関して K +1, O -2 より Mn +7, $\text{Mn} +7 \rightarrow +2$ 減少しているので還元された

②, ④, ⑤

8-2 次の(a) (b)にある物質を用いて、酸化還元反応式をそれぞれ書け.

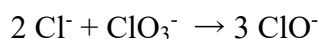
(a) Cl^- , ClO^- , ClO_3^- (b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+ (酸性)

解説

原子の酸化数を求め、酸化剤と還元剤に振り分けて反応式を完成させる. (a)では、 Cl^- が -1, ClO^- に関して Cl の酸化数は +1, ClO_3^- に関して Cl の酸化数は +5 となる. したがって、 Cl^- と ClO_3^- が酸化還元反応をして、 ClO^- が生成したと考えるとよい. (b)では $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ に関して Cr の酸化数は +6, Cr^{3+} に関して、Cr の酸化数は +3, Fe^{2+} および Fe^{3+} に関して Fe の酸化数はそれぞれ +2, +3 である. 一般に CrO_7^{2-} は酸性水溶液中では大きな酸化力を示し、クロムは還元され、鉄は酸化されと考えられる. このとき、二クロム酸の酸素は水素イオンと結合して水になると考えられ、水素原子と酸素原子は酸化も還元もしていない.

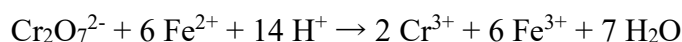
解答

(a) Cl^- が還元剤として、 ClO_3^- が酸化剤として働く．係数を調整すると、次式が成立する．

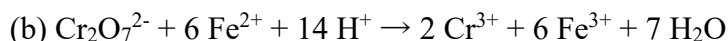


イオンの電荷数の合計は、左が $2 \times (-1) + (-1) = -3$ 、右が $3 \times (-1) = -3$ で一致する．

(b) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が酸化剤、 Fe^{2+} が還元剤として働く． Fe^{2+} は酸化されやすいので、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と反応するのは Fe^{2+} であって、 Fe^{3+} でないことに注意する．Cr は酸化数が+6 から+3 へ変化し、2 原子あるので合計 6 電子分変化している．鉄の酸化数の変化は+2 から+3 の 1 電子分の変化であるので、鉄は 6 個必要になる．したがって、



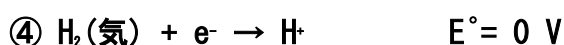
左の電荷の総和は $-2 + 6 \times (+2) + 14 \times (+1) = +24$ 、右の電荷の総和は $2 \times (+3) + 6 \times (+3) = +24$ と両者は一致する．さらに、化学量論も成立している．



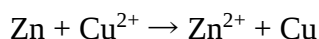
8-3 次の(a) (b)の問いに答えよ．

(a) ダニエル電池の電池式を書け．

(b) ①～④の中で最も還元力の強い化学種を答え、理由も書け．

**解説**

(a) ダニエル電池は①と②を組み合わせた電池である．反応は



となり、Zn から放出された電子が、 Cu^{2+} に与えられるので、Zn が負極になり、Cu が正極となる．負極を左側に、正極を右側にして電池式を書く．ダニエル電池では、水溶液に硫酸イオンを用いるので、電解質に用いる塩は硫酸亜鉛と硫酸銅である．

(b) 標準酸化還元電位を表す式①～④はすべて、還元反応を示す半電池で書かれている．式 8.32 (p.109)より、

$$\Delta G = -nFE$$

$\Delta G < 0$ のとき、生成物有利であるので、 $E > 0$ のとき、生成物有利となる。表中の酸化還元電位は水素電極を $0V$ とし、 $+$ の値をとれば、水素の還元反応($H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$)より有利であり、 $-$ の値をとれば不利になる。したがって、①～④の中で、最も大きな正の値を持つ反応は、還元反応が起こりやすい。逆に、最も負の値を持つものは酸化反応が起こりやすい。問題はもっとも還元力の強い化学種を選べとあるので、それ自体は極めて酸化されやすいことに注意する。

解答

(a) 負極は亜鉛 Zn 、正極は銅 Cu 、電解質溶液は負極側が硫酸亜鉛、正極側が硫酸銅となる。したがって、電子式は次式のようなになる。また、二つの電解質水溶液の間は塩橋などの液絡($\parallel$ で示す)で連絡をする



(b) 最も還元力の強い化学種とはそれ自体は酸化されやすいので、還元反応が最も起こりにくい反応が該当する。最も還元反応が起こりにくいのは酸化還元電位が最も負の値をとる②の式である。



において、それ自体が酸化されているのは Zn^{2+} ではなくて、 Zn であるので、 Zn が最も還元力が強い物質となる。



8-4 一次電池と二次電池の違いを説明せよ。

解説

一般に、電池では負極活物質が電子を放出し陽イオンとなって、水溶液の中に溶け出す。溶け出した陽イオンの濃度が上昇すると、電池反応を阻害し、長時間の使用ができなくなる。そこで溶け出した陽イオンを沈殿反応を利用して、固体として、溶液中の陽イオン濃度が上昇しないようにしたのが、一次電池である。固体となった陽イオンは充電によって逆反応は起こらない。したがって、一次電池では充電によって、陽イオンが再生せず、充電すると水が電気分解して、密閉容器を破壊して危険である。一次電池には、マンガン電池、アルカリマンガン電池がある。いずれも亜鉛イオンが沈殿するように工夫されている。

一方、負極活物質が反応によって、 H^+ や Li^+ イオンなどの陽イオンを放出するが、正極物質が反応によって、 H^+ や Li^+ イオンを吸収し、陽イオン濃度が上昇しないように工夫した電池を二次電池という。二次電池では酸化還元反応しか含んでいな

いので、外部電圧によって、反応を逆向きに進行させ、充電が可能である。二次電池には、鉛蓄電池、ニッケル-水素電池、リチウムイオン電池などがある。

解答

一次電池: 酸化還元反応の他に不可逆な反応が組み合わされているため、使用後充電ができない。このような使い捨ての電池を一次電池という。無理に一次電池を充電すると、水の電気分解が起こり、水素や酸素が発生して危険である。

二次電池: 酸化還元反応だけを利用して電池ができあがっているため、使用後外部から電圧をかけると、充電することができ、再び電池として利用できる。このような再生可能な電池を二次電池という。

8-5 次の①～⑤の発電様式の長所と短所をそれぞれ述べよ。

① 水力 ② 太陽 ③ 風力 ④ 火力 ⑤ 原子力

解説

①～③はいわゆる自然エネルギーを利用した発電様式である。④は石油、石炭、天然ガス、最近ではシェールガスというものもある。⑤は核エネルギーの範疇に入り、まだ実用化されていない核融合もこの範疇に入る。したがって、長所および短所もこの3つの分類に基づいている。自然エネルギーについては、利用する自然エネルギーの種類に応じて、多少長所・短所が異なってくる。

解答

以下に各項目について長所と短所を列挙する。

① 水力発電

この発電様式では、規模に応じて異なる。

＜大規模発電＞

長所: 非常に大きな発電量が可能である。自然の水を利用しているため、日常におけるエネルギー原材料の費用が必要でない(湧水にならない限りエネルギー源は原理的に無限である。)ダムによる水源が確保できる。

短所: ダム建設に環境破壊を伴い、建設費用も高額である。現在では、新たなダム建設は難しくなっている。湧水時には発電ができなくなる。ダムの貯水量が土砂等の体積により、経年変化で減少する。

＜小規模発電＞

長所: 小さな水路があれば、どこでも設置可能であり、数戸の家庭の電力をまかなうことが可能である。費用は大規模発電に比べれば、かなり低額に抑えられる。

短所：発電量が小さいため、設置箇所を増やす必要がある。水路がないところでは設置できない。運転時の騒音が大きい。渇水時には発電できない。

② 太陽

発電様式が太陽ということは、太陽光発電、太陽電池のことである。

長所：エネルギー源が太陽光であるので、無尽蔵である。発電時に温室化ガスや大気汚染となる有害物質を排出しない。大規模発電から各家庭で行う小規模発電の両方が可能である。家庭での発電で、余った電力を電力会社に売ることができる。日が当たるところならば設置場所を選ばない。冷却水を必要としない。

短所：夜は発電が全くできず、日中でも曇りや雨の日など天候によって発電量が減少する。ソーラーパネルそのものの価格が高い上に、設置費用も高額である。100%の投資回収に10年以上かかる。

③ 風力発電

長所：再生可能エネルギーである。冷却水を必要としない。風が吹けば24時間発電可能である。発電時に温室化ガスや大気汚染となる有害物質を排出しない。

短所：風速により発電量が変化する。ブレードの風きり音が騒音となる。台風などの強風に対して破損事故が起きる可能性がある。落雷などによる故障が起きる可能性がある。風車が巨大であるため、場所によっては景観への影響が大きい。

④ 火力発電

長所：電力需要量に応じて発電量を調整することが容易である。他の発電に比べ発電効率が低い。

短所：温室化ガスを大量に発生させる。すなわち、大量の化石燃料を必要とする。大気汚染の原因となる硫黄酸化物や窒素酸化物を排出する。化石燃料の種類によっては、枯渇が危惧されているものもある。日本では、化石燃料がほとんどとれず、輸入費用が増大するという問題もある。

⑤ 原子力発電

長所：大量の安定した電力を供給することができる。発電量当たりの単価が安い。発電時に温室化ガスや大気汚染になりうる酸化物を排出しない。

短所：放射線に対して厳しい管理が必要となる。毒性の高い放射性廃棄物が発生する。一旦事故が起きると、周辺地域に多大な被害を与える。また、放射線が外部に流出すると、故障箇所の修復が困難になってしまう。

【第9章】

9-1 フラーレンとカーボンナノチューブについて簡単に説明せよ。

解説

どちらも近年になって発見された炭素の単体である。これまで、炭素の単体はグラファイトとダイヤモンドが知られていた。1985年、ハロルド・クロトー、リチャード・スモーリー、ロバート・カールによって C_{60} フラーレンの存在が知られるようになった。一方、カーボンナノチューブは1991年、日本の飯島澄男によって、フラレンの生成中に、アーク放電した炭素電極の陰極側の堆積物中から発見された。

解答

フラレン：炭素原子 60 個からなるサッカーボール状の二十面体構造を C_{60} フラーレンという。

カーボンナノチューブ：炭素によって作られる六員環ネットワーク(グラフェン)が、筒状(チューブ状)になった物質。

9-2 遷移金属元素は一般に d ブロック元素に属する。次の4つの遷移金属において d 軌道に入っている電子の数はいくつか。ただし、Cr, Cu の 4s 軌道に入っている電子の数は1である。

Fe (8 族) Cr (6 族) Co (9 族) Cu (11 族)

解説

s 軌道の電子の数と d 軌道の電子の数の和が遷移金属元素の族数になる。したがって、族数から s 軌道の数を引いたのが d 電子の数になる。

解答

Fe: $8-2=6$ (個), Cr: $6-1=5$ (個), Co: $9-2=7$ (個), Cu: $11-1=10$ (個)

Fe: 6, Cr: 5, Co: 7, Cu: 10

9-3 次の5つの単体は、① 金属元素、② 半金属元素、③ 非金属元素、のいずれに分類されるか。番号で答えよ。

水素 H ニッケル Ni スズ Sn ケイ素 Si フッ素 F

解説

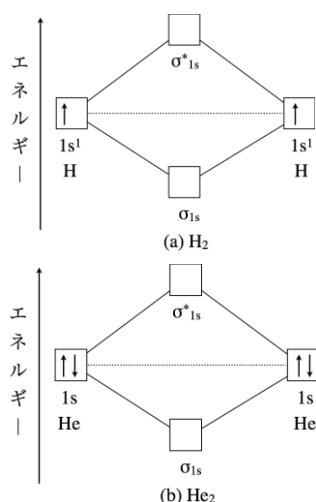
各族の単体において、1 族および 2 族の s ブロック元素のうち、水素は非金属であるが、他はすべて金属元素である。3 族から 12 族の d ブロック元素はすべて金

属である。13 族から 18 族の p ブロック元素は非金属、金属、半金属元素が入り交じる。半金属元素は 9.3 節(p.128)で説明した。周期表で半金属より右上部が非金属、左下部が金属元素となる。

解答

水素の単体は H_2 分子で非金属である。ニッケルは遷移金属、スズは炭素と同じ 14 族元素であるが、半金属である Ge より、周期が大きく、金属である。炭素は非金属であるが、ケイ素は半金属である。この性質を利用して半導体材料に用いられる。フッ素はハロゲン元素に含まれ、原子価が 1 であるので二原子分子しか形成できず、非金属である。

水素 H: ③, ニッケル Ni: ①, スズ Sn: ①, ケイ素 Si: ②, フッ素 F: ③



9-4 左に水素分子 H_2 とヘリウム分子 He_2 の分子軌道図を示した。1s 軌道には水素原子およびヘリウム原子における電子スピンの $\uparrow$ で示してある。水素原子およびヘリウム原子がそれぞれ分子を形成したとき、分子軌道 (σ_{1s} , σ_{1s}^*) に入る電子スピンを書き入れ、左図を完成させよ。さらに、左図から H_2 分子と He_2 分子の安定性を議論せよ。

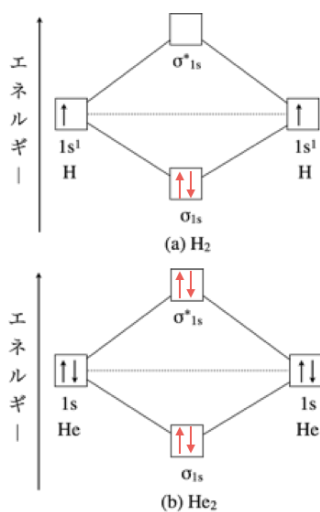
解説

図 9-4(p.117) を参照して、矢印を書き込むだけでは H_2 分子と He_2 分子の安定性を議論できない。図 9-4 の分子軌道図の意味を知らねばならない。両端の原子軌道関数 1s は、二つの原子が離ればなれになっていることを表し、中央の上下に分かれた四角い箱は、二つの原子軌道が合わさった分子軌道を表している。この分子軌道中に入る電子は、二つの原子核の周りを回っている。

解答

原子軌道関数 1s を持つ水素原子あるいはヘリウム原子 2 個が近づくと、一つの原子核の周りを回っていた電子は二つの原子核の間を回るようになる。このとき分子軌道とよばれる新たな軌道が二つ生まれる。一つは元の原子軌道より低いエネルギーを持つ結合性分子軌道 σ_{1s} で、もう一つは元の原子軌道より高いエネルギーを持った反結合性軌道 σ_{1s}^* である。結合性分子軌道 σ_{1s} は、電子が核と核の間に

多く存在する定在波を形成し、二つの核が引き寄せられて、結合が生まれる。反結合性軌道 σ_{1s}^* は電子が二つの核の外側に定在波を形成し、二つの核は引き離され、結合が切れる作用を与える。左図の二つの分子軌道に電子がはいっている場合は、低い方から電子が2個ずつ入る。一つの軌道に2個の電子が入るとき、スピンを逆にして入る。水素原子では、1s軌道に1個の電子があるので、水素分子 H_2 が形成されると、二つの原子から出された2個の電子が分子軌道に入ることになる。したがって、 σ_{1s} にスピンを逆にして、2個の電子が入る。反結合性軌道には電子



が入らないため、水素分子は H-H 結合が生じ、 H_2 分子は安定である。

一方、He 原子は 1s 軌道に2個の電子が入っているので、ヘリウム分子 He_2 が形成されると、二つの原子から出された4個の電子が分子軌道に入ることになる。まず、低いエネルギーを持つ σ_{1s} にスピンを逆にして2個入る。さらに、高いエネルギーを持つ σ_{1s}^* にスピンを逆にして2個入る。ヘリウム分子 He_2 は、結合性軌道に入った2個の電子で安定化され、さらに反結合性軌道に入った2個の電子で不安定化される。したがって、He-He 結合は生じず、

He_2 分子は安定ではない。

上図のように $\uparrow\downarrow$ を書き入れる。上図では赤い矢印で示してある。 H_2 分子では2個の電子が結合性軌道 σ_{1s} に入っており、反結合性軌道 σ_{1s}^* に電子が入っていないので、結合力だけが生じ、 H_2 分子は安定である。 He_2 分子は結合性軌道にも反結合性軌道にも2個ずつ電子が入っており、結合力と反結合力が相殺しあって、 He_2 分子は安定に存在できない。

9-5 水俣病の原因物質とされる化合物の一般名称を答えよ。また、この原因物質はある触媒反応の触媒から生じたといわれている。この触媒反応における反応物（水はのぞく）と生成物を答えよ

解説

教科書第9章 Introduction を参照する。水俣病の発生が認められた当時、その原因物質が何であるかの特定にはずいぶん時間がかかってしまった。その理由は、長期間にわたりそれまでその工場が排出してきたのに、急に水俣病が発生したように見えたためである。助触媒を二酸化マンガンから硫化第二鉄に変えたことにより、大量にメチル水銀が発生したため、急に公害病が発生したように見えたの

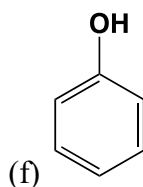
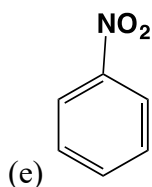
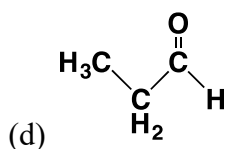
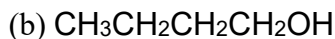
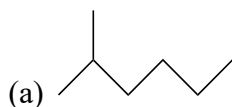
である。いずれにしても、硫化水銀という触媒を用いたことによってこの公害病は発生したのである。この硫化水銀を触媒とする化学反応はアセチレンに水を付加し、アセトアルデヒドを合成する反応である。現在ではパラジウム触媒を用いてエチレンを酸化してアセトアルデヒドを合成している（ワッカー反応）。

解答

水俣病の原因物質: メチル水銀, 反応物: アセチレン, 生成物: アセトアルデヒド

【第 10 章】

10-1 左の化合物 (a) ~ (f) の IUPAC 名を答えよ。

**解説**

(a) 骨格構造式でかかれてあり、炭素数は全部で 7 である。メチル基が 1 個あるので、主基の部分の炭素数は 6 であり、すべて単結合である。したがって、主基の部分はヘキサンである。メチル基は左から数えると 2 番目の炭素、右から数えると 5 番目の炭素に結合しているが、数字の小さい方が選ばれ、2-メチルヘキサンとなる。

(b) 主基は単結合からなる炭素数 4 の炭化水素であるので、ブタンとなる。さらに、-OH であるアルコールがついているので、接尾語はオールとなり、主鎖はブタノールとなる。-OH 基がついた炭素の位置は 1 であるので、1-ブタノールとなる。

(c) 主基は炭素数 4、二重結合が一つあるので、主鎖はブテンとなる。二重結合は 3 つある結合のうち、2 の位置にあるので、2-ブテンとなる。

(d) 主基は炭素数 3、官能基がカルボニル基で、アルデヒド基になるので、アルという接尾語がつく。したがってプロパナールとなる。アルデヒドは必ず主鎖の端につくので、一般に番号はつかない。

(e) 主基はベンゼンとなる。この場合、ニトロ基は置換基となるので、ニトロベンゼンとなる。ニトロ基が一つの場合には番号がつかないが、二つつく場合には、例えば 1,3-ジニトロベンゼンというようになる。

(f) ベンゼンについた OH 基であるヒドロキシ基を置換基としているが、ヒドロキシベンゼンとはいわない。ただし、他に、置換がいろいろつくヒドロキシベンゼンという名称は使う。通常、ベンゼン+OH 基で新たに主鎖とし、フェノールと命名する。OH 基をアルコールとし、ベンゼノールともいう。

解答

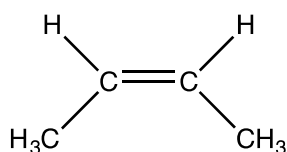
(a) 2-メチルヘキサン (b) 1-ブタノール (c) 2-ブテン (d) プロパナール (e) ニトロベンゼン (f) フェノール

10-2 2-ブテン C_4H_8 に関して、2つの立体異性体を書け。

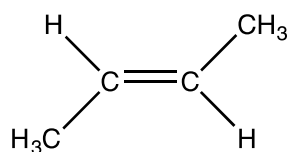
解説

2-ブテンは2の位置に二重結合がある，アルケンである．水素を無視して炭素だけで表すと， $C-C=C-C$ となる．通常， $C-C$ 結合は自由回転するので，結合の順番による違いは生じないが， $C=C$ 結合は自由回転しないので，結合の順番による違いが生じ，シス-トランス異性体生まれる．

解答



シス-2-ブテン

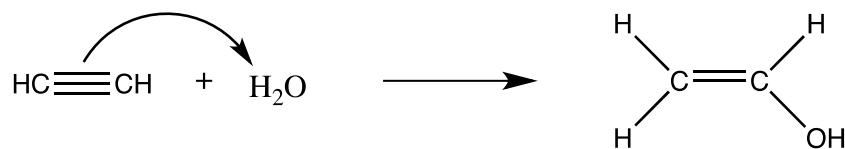


トランス-2-ブテン

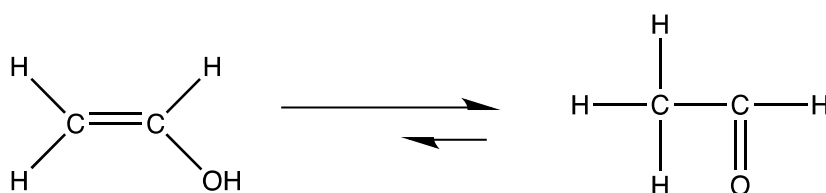
10-3 アセチレンに水1分子が付加して生成する物質の名称と構造式を書け。

解説

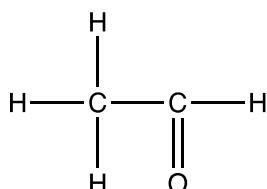
アセチレンに水1分子が付加すると，ビニルアルコールが生成する．



ビニルアルコールは容易に互変異性して，アセトアルデヒドを与える．

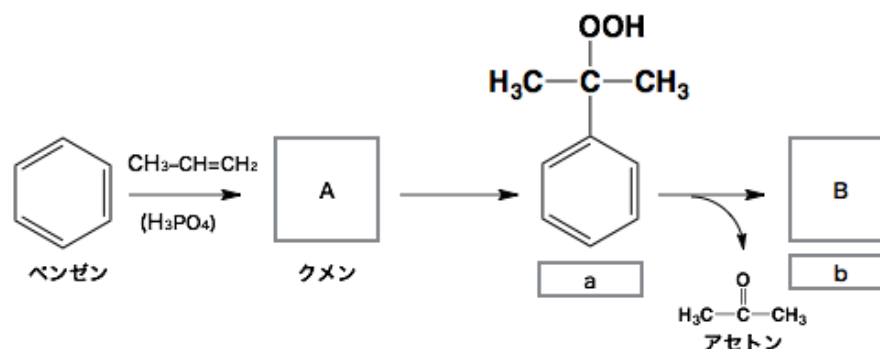


解答



アセトアルデヒド，

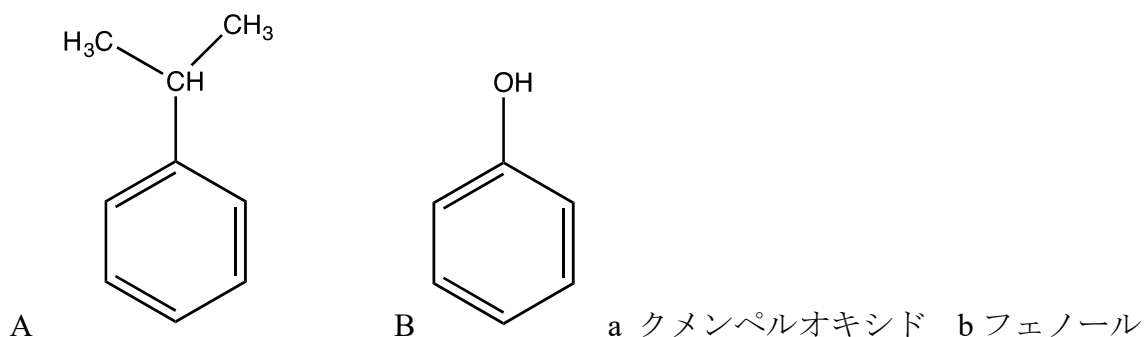
10-4 下図にクメン法に関する反応図を示した. A, B の枠部分に該当する構造式と, a, b に名称を書け.



解説

図 10-19 (p.147)参照. 上図はクメン法によるベンゼンからフェノールを合成する反応スキームである. ベンゼンにプロピレン(プロペン)を付加させて, クメンを経て合成するので, この名がある. さらに, クメンを酸素で酸化させると, 過酸化物であるクメンペルオキシドが生成し, アセトンが脱離して, フェノールが生成する.

解答



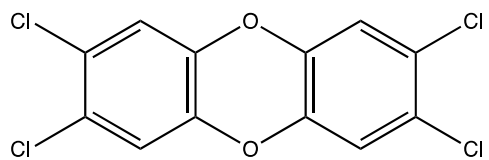
10-5 塩素化合物を焼却するとダイオキシンが生成するといわれている. 最も毒性が高いといわれる 2,3,7,8-テトラクロロベンゾ-1,4-ジオキシン (通称, ダイオキシン) の構造式を書け. また, このダイオキシンが生成ないように塩素化合物を焼却するには, どうすればよいか.

解説

第 10 章 Topic (p.146)参照. 塩化ビニルや塩化ビニリデンなど塩素を含む化合物は, 比較的低い温度で燃焼するとき, 発生しやすい. 特に個人や学校などの小規模焼却炉で発生しやすい. したがって, 小規模な焼却炉でゴミを焼却することはダイオキシンができやすく, 推奨されない. 最近では地方公共団体が高温で処理で

きる焼却炉を設置しており，高温で処理すればダイオキシンはほとんど生成しない。

解答



， 高温の焼却炉を使って焼却する

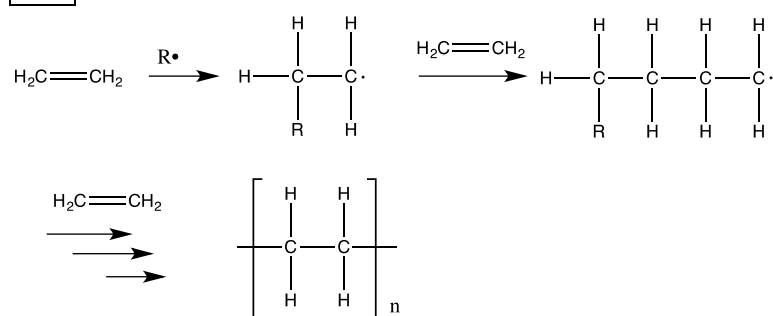
【第 11 章】

11-1 エチレンがラジカル(R・)により重合して、ポリエチレンが生成する反応図をかけ.

解説

教科書 図 11-3 (p.150)参照. ラジカル R・はエチレンに付加反応して新たなラジカルが生じる. そのラジカルが再び別のエチレンに付加し, これが繰り返されることにより, ポリエチレンが生成する.

解答



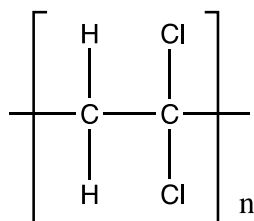
11-2 ポリ塩化ビニリデンの構造式を書け. また, このポリマーの代表的な用途について次の①～⑤から 1 つ選び, 番号で答えよ.

- ① 水溶性の洗濯のり ② 防火壁 ③ 接着剤 ④ コンタクトレンズ
⑤ 食品包装用ラップ

解説

$\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ の式で表される化合物をビニル化合物といい, その重合体をポリビニル化合物という. そして, $\text{H}_2\text{C}=\text{CRR}'$ の式で表される化合物をビニリデン化合物といい, その重合体をポリビニリデン化合物という. 塩化ビニリデンとは, R および R' が Cl である場合を塩化ビニリデンという. そして, その重合物がポリ塩化ビニリデンである. 塩素は電気陰性度が大きくマイナスに帯電しやすい. 一方, 水素は最も電気陰性度が小さく, プラスに帯電しやすい. したがって, ポリ塩化ビニリデンの基本構造中の二つの炭素のうち, 水素がプラスに塩素がマイナスに帯電しているので, プラスマイナスが交互にあらわれ, ポリ塩化ビニリデンのフィルムは静電気を帯びやすい. そのため, フィルム同士がくっつきやすいので食品ラップに用いられている.

解答



⑤

11-3 ポリアクリロニトリルの繊維を窒素ガス中で高温処理すると何が生成するか。また、生成した物質の長所を2つ以上あげよ。

解説

ポリアクリロニトリル(PAN)を 2000～3000℃ 加熱して作製したのが炭素繊維である。1961 年に進藤昭男によって発明され、PAN 系炭素繊維とよばれる。炭素繊維は鉄と比較すると、1/4 の比重、強度で 10 倍、弾性率で 7 倍あり、耐熱性、耐酸性、導電性に優れている。

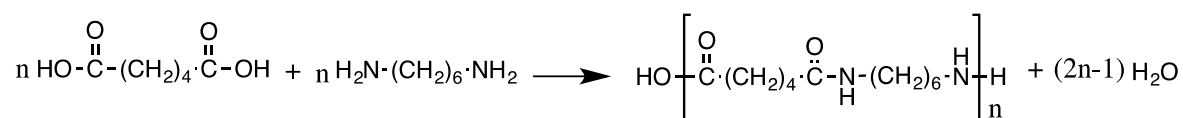
解答

名称：炭素繊維，長所：軽量，強い強度，高弾性率，耐熱性など

11-4 アジピン酸とエチレンジアミンの縮合重合によりナイロン 66 が合成される。この重合部分の結合様式を何というか。

解説

ジカルボン酸であるアジピン酸とジアミンであるエチレンジアミンは次式で示すような脱水縮合重合して、ナイロン 66 を与える。



カルボン酸とアミンの脱水縮合反応によって、O=C-NH-結合が生じ、ポリマーが生成する。この結合のことをアミド結合という。

解答

アミド結合

11-5 ペットボトルを回収し再利用するケミカルリサイクル法を説明せよ。

解説

図 11-17(p.157)を参照する。テレフタル酸とエチレングリコールを脱水縮合重合すると、ポリエチレンテレフタレート(PET)が生成する。これはペットボトルやポ

リエステル繊維の原料となる。特に、蓋やラベルを除くペットボトル本体は 100%、PET でできており、回収が可能である。そして、回収の段階に二つの方法が確立している。一つはメカニカルリサイクル法であり、もう一つはケミカルリサイクル法である。前者は、回収したペットボトルを溶融後、ペレット状にし、そのペレットから再びペットボトルやポリエステル繊維に再利用する。最近 PET 樹脂に入り込んだ不純物を高温・真空中で吸い出し、純度の高い PET を回収できるようになってきている。後者は、さらにペレット状の PET を化学的に分解して元の原料であるテレフタル酸とエチレングリコールにして、ふたたび PET を合成する回収法である。

解答

ケミカルリサイクル法はペットボトルで使用するポリエチレンテレフタレート(PET)を回収して、再利用する方法の一つである。この方法では、回収したペットボトルを溶融しペレット状にした後、さらに、化学的に分解して原料のテレフタル酸とエチレングリコールまで回収する。したがって、再生された PET は最初の PET と全く同じであり、同じ生産ラインで作ることが可能である。このことは完全に元のものと同じ PET が再生される。しかし、化学的な分解反応を伴うため、製造工程が長くなることと余分なエネルギーを使用することが欠点となっている。

【第 12 章】

12-1 デンプンとセルロースの違いを説明せよ。

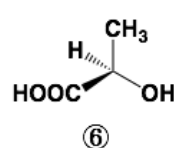
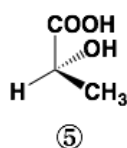
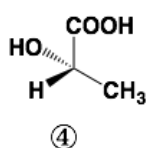
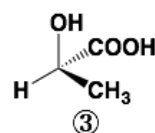
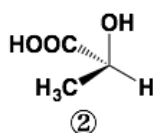
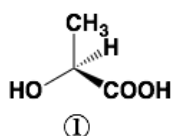
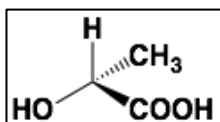
解説

デンプンもセルロースも基本的な化学組成は同じであり、1,4-グルコキシド結合を持つグルコースの脱水縮合重合体である。グルコースには図 12-6 (p.164) に示したようにアルデヒドを持つ鎖状分子型とヒドロキシ基とアルデヒド基が反応して六員環を形成する環状分子型がある。この環状分子型は環化するときの方向により α -グルコースと β -グルコースに分かれる。グルコースではこの 3 つの分子構造は平衡反応で、水中で共存している。しかし、グルコースが 1,4-グルコキシド結合で脱水縮合重合体となると、 α 体と β 体で異なる性質を持つ重合体ができる。もちろん、これらの重合体は生体中で合成され、どちらか一方だけが生成する。 α -グルコースが脱水縮合重合した重合体はデンプンとよばれる。一方、 β -グルコースが脱水縮合重合した重合体はセルロースとよばれる。デンプンの構造式は図 12-9 に示されているが、アミロースやアミロペクチンが知られており、グルコース環は自由回転ができ、硬い結晶構造をとっていても、熱と水で糊化して、柔らかくなる。それに対して、セルロースの構造式は図 12-10 に示したように、グルコース環内部の酸素と隣のグルコースの 3 位炭素についたヒドロキシ基の水素と水素結合を形成する。この水素結合が主鎖の自由回転を妨げ、セルロース分子がシート状になる。このシートがさらにシート間で水素結合を形成し、硬い結晶構造ができあがる。この結晶構造はデンプンとは異なり、熱や水でほどけることはない。

解答

デンプンはグルコースが α -1,4-グルコキシド結合によって、脱水縮合重合した重合体である。主鎖のグルコース環は自由回転でき、硬い結晶構造をとっていても、熱と水で糊化して柔らかくなる。多くの生物が、デンプンの消化酵素を持っており、消化分解される。米、小麦などの穀類に多く含まれる。一方、セルロースは β -1,4-グルコキシド結合によって、脱水縮合重合した重合体である。隣接するグルコース環で水素結合を形成しているために主鎖が自由回転できず、シート状になっている。さらに、分子間で水素結合が働き、硬い結晶構造を取り、熱や水で硬い構造はほどけない。植物の茎や葉などの主要成分となっている。草食動物は体内にセルロースを分解する酵素（セルラーゼ）を出す微生物を共生させている。

12-2 乳酸に関して、左の四角で囲んだ図と同じ構造を①～⑥からすべて選び、番号で答えよ。(複数解答可)



解説

乳酸の立体配置を RS 表記で表し、枠で囲った乳酸の立体配置と同じものを選ぶ。乳酸の場合、原子番号の順番は図 12-4(p.162)に示したように 1: O(8), 2: C=O (6, 8, 8), 3: CH(6, 1), 4: H(1) (括弧内は原子番号)という順番になる。炭素についた四原子のうち、最も低位の原子は H であるので、これを向こう側に持って行き、手前にきた三原子を 1 から順番になぞったとき、右回りなら R, 左回りなら S となる。水素原子が手前に来ている場合、水素原子を向こう側に、残り三原子を手前に持ってこなければならず、なかなか頭の中で整理するのは難しい。この操作が苦手な人は、表記されている構造で、水素原子が手前ならば、そのまま残った三原子の順番をなぞり、R ならば S, S ならば R としてやればよいであろう。もちろん、水素原子がはじめてから向こう側にあれば、規則通りに決められる。

解答

四角で囲んだ構造の乳酸は、H が手前にあり、O→CO→CH が左回りなので、R となる。① H が向こう側で左回りなので S, ② H を向こう側におくと左回りなので S, ③ H を向こう側におくと右回りなので R, ④ H が手前側にあり、右回りで R なので S, ⑤ H を向こう側に置くと左回りなので S ⑥ H は向こう側で、右回りなので R となる。

③, ⑥

12-3 酵素やヘモグロビンなどのタンパク質の高次構造は、各アミノ酸残基間のどのような相互作用や結合によって形成されているか。4 つあげよ。

解説

タンパク質を構成するアミノ酸は中心炭素に水素、カルボン酸、アミノ基を持ち、残り一つの部位に種々の置換基を持っている。カルボン酸とアミノ基が脱水縮合重合した重合物がタンパク質で、主鎖構造に存在するアミド結合のことをタンパク質ではペプチド結合とよぶ。ペプチド結合によって結合したアミノ酸は 20 種類あり、置換基の違いにより、タンパク質に種々の特徴を与えている。一般にタンパク質は線形構造を持っており、タンパク質のアミノ酸配列を一次構造という。アミノ酸配列が正しく並んでいても高次構造が正しく構築されないと、タンパク質の機能が発現しない。高次構造は置換基が持っている分子間相互作用が利用されている。

解答

タンパク質の機能発現には次の 4 つの相互作用が働いている。バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニンなどが示す疎水性相互作用、チロシン、セリン、トレオニンなどの水素結合、アスパラギン酸やリシンなどのイオン性相互作用や配位結合、S-S 結合などがある。

疎水性相互作用, 水素結合, イオン性相互作用(イオン結合), S-S 結合 (共有結合)

12-4 DNA の中に含まれる遺伝情報は核酸塩基の配列によって決められている。4 つの核酸塩基の名称と、水素結合により対になる核酸塩基を示せ。

解説

DNA の中に含まれる遺伝情報は核酸塩基の配列によって決められているが、その核酸塩基は遺伝情報の他に DNA のらせん構造を安定化させる機能や DNA の複製を可能にする機能を併せ持っている。このような機能を持つ核酸塩基はプリン塩基を骨格とするアデニンとグアニン、ピリミジン塩基を骨格とするチミンとシトシンがある。計 4 種類の核酸塩基が DNA のらせん構造を持つ主鎖に組み込まれるが、核酸塩基が水素結合によって二本のらせん構造を持った DNA 主鎖をつないでいる。その水素結合は図 12-20(p171)に示したように、アデニンとチミン、グアニンとシトシンでのみ水素結合が成立し、安定に DNA に組み込まれる。この組み合わせが厳格に決まっているため、DNA の二本鎖が水素結合のところで切れてほどこけ、端から順に新たな核酸塩基が水素結合で組み込まれ、あらたな DNA を複製することが可能になる(図 12-21, p172)。そして、その核酸塩基の配列そのものが遺伝情報となっているのである。

解答

A: アデニン, G: グアニン, T: チミン, C: シトシン

対になる核酸塩基: A-T, G-C

12-5 遺伝子組換え作物の長所と短所を述べよ.

解説

第12章 Introduction (p.160)および Topic(p.175)参照. 遺伝子組換え作物とは、遺伝子操作技術により、本来発現しないような機能を付与した栽培植物の収穫物をさす。たとえば、強力な除草剤に耐性を示す微生物の遺伝子を植物に遺伝子操作で組み込むことにより、その除草剤に対して耐性を示す大豆を作ることができる。したがって、雑草により作物が育ちにくい環境でも、強力な除草剤を使って、雑草を枯れさせ収穫を増やすことができる。しかし、こうした性質を持つ植物から生産される作物中に作物本来の物質とは異なる物質が組換え遺伝子が原因で分泌され、作物の中に含まれる危険性がある。さらに、それを飼料として生産される食肉にも影響があるかもしれない。そのほか、環境中にそのような遺伝子が拡散して、現在の植物の生態系を破壊する危険性もある。

解答

長所: 除草剤耐性を持った作物や害虫を寄せ付けない作物を生み出すことにより、生産量を大幅に増大させることができる。

短所: 予期しない物質が遺伝子操作された作物から分泌され、それが健康被害を与える恐れがある。また、環境中に組換え遺伝子が拡散して、生態系を破壊する恐れがある。

【第 13 章】

13-1 ウランから放出される 3 種類の放射線の名称およびその実体をそれぞれ答えよ.**解説**

1896 年フランスの物理学者アンリ・ベクレルはウラン化合物から写真乾板を感光させる放射線が発していることを発見した. 1898 年, マリー・キュリーはその放射線がウラン原子そのものからでていることを突き止めた. さらに, 同年, アーネスト・ラザフォードは透過性の違いから 3 種類の放射線を発見した. 紙にも透過しない正に帯電した α 線 (ヘリウム原子核), 紙には透過するがアルミニウムには透過しない負に帯電した β 線 (電子), 紙やアルミニウムには透過するが, 鉛には透過しないガンマー線 (電磁波) が発見された.

解答

アルファ線(α 線): ヘリウム原子核, ベータ線(β 線): 電子, ガンマー線(γ 線): 電磁波

13-2 放射能の単位であるベクレルとシーベルトについて説明せよ.**解説**

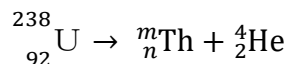
放射性物質は α 壊変や β 壊変などの放射性壊変を起こしながら, α 線, β 線, γ 線を放出する. この放射性壊変を起こして放射線を出す能力のことを放射能とよび, 放射能の強さを現在では二つの単位を用いて表現することが多い. 一つはベクレルであり, もう一つはシーベルトである. ベクレルは放射性壊変の物理現象に焦点を当てた単位であり, シーベルトは生物に与える効果が放射線の種類によって異なることを考慮した単位となっている.

解答

ベクレル(Bq): 一秒間に放射性壊変が起こる回数をベクレルという. 一秒間に 500 回壊変が起これば 500Bq という.

シーベルト(Sv): 生体への影響を考慮したエネルギーを表す単位である. 生体組織 1kg あたりに当たる放射線のエネルギーが 1J のとき, 1 グレイ(Gy, J kg^{-1})という. このグレイに放射線の種類に応じた放射線荷重係数 Q をかけた単位がシーベルト(Sv, J kg^{-1})である. γ 線, X 線, β 線で $Q=1$, 陽子で $Q=5$, α 線で $Q=20$, 中性子ではエネルギーに応じて $Q=5\sim 20$ の値を持つ.

13-3 ウラン 238 は α 壊変をして次式で示すようにトリウム Th ができる。トリウムの質量数 m および原子番号 n はいくらか。



解説

α 壊変では α 線が放出される。 α 線はヘリウム原子核であるので、陽子が 2 個、中性子が 2 個からなる。ウランは原子番号 92 番の元素である。したがって、陽子の数は 92 であり、ウラン-238 の質量数は 238 であるので、中性子の数は 146 である。この原子核に α 崩壊が起こると、陽子の数は 2 個減って 90、中性子の数も 2 個減って 144 となる。

解答

α 崩壊により原子番号は 90、中性子の数が 144 であるので質量数は 234 となる。
 $m=234, \quad n=90 \quad ({}_{90}^{234}\text{Th})$

13-4 ${}^{239}\text{Pu}$ の半減期は 24.11 年である。現在から 192.88 年後の ${}^{239}\text{Pu}$ の量は現在の何分の 1 になるか。

解説

放射性壊変は原子核そのものが自然に崩壊するのでその速度は一次反応速度となる。放射性物質の初濃度を $[A]_0$ 、時間 t での放射性物質の濃度を $[A]$ とすると、半減期での放射性物質の濃度は $[A] = (1/2)[A]_0$ となる。さらに、半減期の 2 倍のときには $[A] = (1/2)^2[A]_0$ となる。したがって、半減期の n 倍の時間後では、 $[A] = (1/2)^n[A]_0$ となる。

解答

192.88 年後は半減期 24.11 の 8 倍の期間後であるので、次式で与えられる。

$$[A] = (1/2)^8[A]_0 = (1/256)[A]_0$$

256 分の 1

13-5 原子力発電を利用する場合の長所と短所を述べよ。

解説

原子力発電の短所はすぐにわかるが、長所については、なかなかわかりにくい。大きな長所のひとつに安定供給ができるというのがある。このことは一旦起こった核分裂を完全に止めることができないと言う事と関係がある。東日本大震災で、福島原子力発電所 1 号機が炉心溶融した原因は、地震および津波で冷却水のポン

プのための電源がなくなったためであった。火力発電所ならば、冷却ポンプの電源が確保できなくなれば、燃料の燃焼を停止すればよい。しかし、原子力発電の場合は、核分裂を完全に止めることができないのである。発生する中性子を制御棒に吸収させて、核分裂を抑制させる事はできても、完全に停止させることができない。このため、福島原子力発電所では、冷却ポンプの電源がなくなったとき、炉心の温度が上昇し、水蒸気爆発や水素爆発が起こったと考えられる。

解答

長所：安定な電力供給が可能である。ウランの埋蔵量が比較的多い。電気を作っているとき、温暖化ガス(二酸化炭素)を発生しない。

短所：災害に対して危機的状況に陥る可能性がある。放射能漏れの恐れがある。核廃棄物の処理の問題が完全に解決していない。