

≡≡≡ 化 学 ≡≡≡

【解答・採点基準】

(100点満点)

問題番号	設問	解答番号	正解	配点	自己採点
第1問	問1	1	③	3	
	問2	2	①	3	
	問3	3	①	4	
	問4	4	⑥	4	
	問5	5	②	3	
		6	②	3	
第1問 自己採点小計				(20)	
第2問	問1	7	④	3	
	問2	8	②	4	
	問3	9	③	3	
	問4	10	③	4	
	問5	11	⑤	3	
		12	④	3	
第2問 自己採点小計				(20)	
第3問	問1	13	①	3	
	問2	14	④	3	
	問3	15	③	2	
		16	②	2	
	問4	17	⑥	3	
		18	①	4	
		19	②	3	
第3問 自己採点小計				(20)	

問題番号	設問	解答番号	正解	配点	自己採点
第4問	問1	20	④	3	
	問2	21	②	3	
	問3	22	②	3	
	問4	23	①	4	
		24	②	3	
		25	③	4*	
26		①	4*		
第4問 自己採点小計				(20)	
第5問	問1	27	③	4	
	問2	28	④	4	
	問3	29	④	4	
		30	③	4	
		31	②	4	
第5問 自己採点小計				(20)	
自己採点合計				(100)	

(注)

*は、両方正解の場合のみ点を与える。

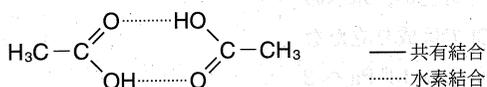
【解説】

第1問 物質の構成・物質の状態

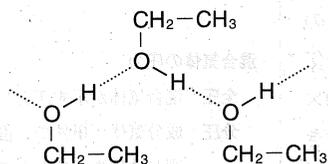
問1 水素結合

電気陰性度が大きいフッ素原子F、酸素原子O、窒素原子Nと共有結合している水素原子Hと別のF原子、O原子、N原子との間には強い静電気がはたらく。このような、電気陰性度の大きい原子(F、O、N)どうしの間にHをはさんで形成される結合を水素結合という。①酢酸 CH_3COOH 、②エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、④フッ化水素HF、⑤フマル酸 $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ は分子間で水素結合を形成するが、③メタン CH_4 は、炭素原子CとH原子の電気陰性度の差が小さく、水素結合を形成しない。次に水素結合を形成している様子を示す。

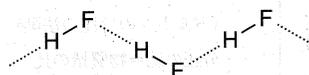
① 酢酸



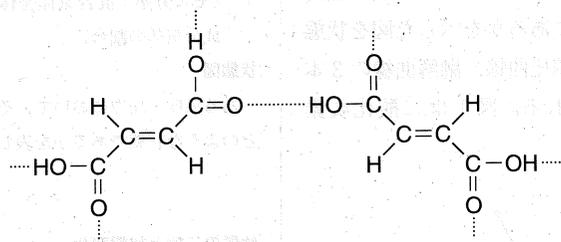
② エタノール



④ フッ化水素



⑤ フマル酸



①...③

問2 気体の溶解度

① 誤り。気体の水への溶解度は、一般に温度が高くなるほど小さくなる。これは、温度が高いほど気体分子の熱運動が激しくなり、溶質である気体分子が水分子との分子間力を振り切って、空气中に飛び出しやすくなるためである。

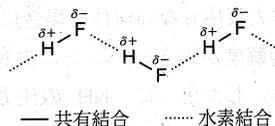
② 正しい。水素 H_2 のように溶解度の小さい気体では、一定温度で、一定量の液体に溶ける気体の質量または物質量は、液体に接している気体の圧力に比例する(ヘンリーの法則)。したがっ

【ポイント】

水素結合

電気陰性度の大きいF、O、N原子と共有結合しているH原子と別のF、O、N原子との間にはたらく静電的な引力による結合。ファンデルワールス力より強い。

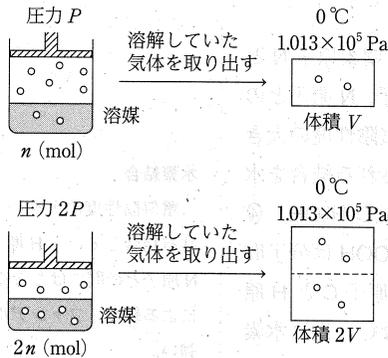
例：フッ化水素



ヘンリーの法則

一定温度で、一定量の液体に溶ける気体の物質量(または質量)は、液体に接している気体の圧力に比例する。ただし、液体への溶解度が大きい場合は成り立たない。

て、気体の圧力を2倍にすると、溶解した気体の物質量は2倍になり、 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (標準状態)の体積に換算した値も2倍になる。



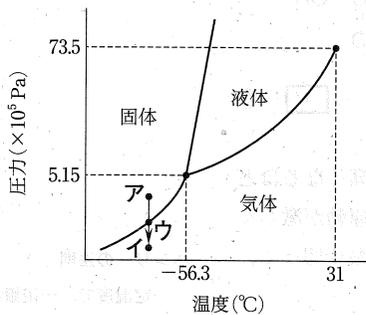
③ 正しい。ヘンリーの法則は、液体への溶解度が小さく、液体と反応しない気体の場合について成り立つ。そのため、水への溶解度が大きいアンモニア NH_3 や塩化水素 HCl では成り立たない。したがって、 NH_3 の圧力を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ から $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ へ2倍にしても水に溶ける NH_3 の物質量は2倍にはならない。

④ 正しい。混合気体の場合は、各成分気体の溶解度は、その気体の分圧に比例する。空気は酸素 O_2 や窒素 N_2 などの混合気体なので、空気の圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、 O_2 の分圧は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ より低くなる。よって、 O_2 の圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、空気の圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときでは、 O_2 の圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときの方が水に溶ける O_2 の物質量が大きい。

2...①

問3 状態図

純物質の状態は、温度と圧力によって決まる。ある温度・圧力において、その物質がどのような状態にあるかを示した図を状態図という。状態図は、蒸気圧曲線、昇華圧曲線、融解曲線の3本の曲線によって三つの状態に分けられる。図1は二酸化炭素 CO_2 の状態図を表す。



アからウまでは固体の状態なので、気体よりも体積は小さく、圧力を低くしても体積変化はほとんど見られない。ウで昇華(固体が直接気体になる変化)が始まり、体積は徐々に増加する。す

混合気体の圧力

全圧 混合気体が示す圧力

分圧 成分気体が単独で、混合気体と同じ体積を占めたときの圧力

・全圧=分圧の総和

(ドルトンの分圧の法則)

・分圧の比=物質量の比

・分圧=全圧 \times モル分率

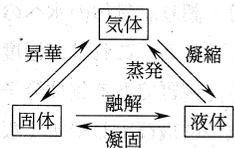
(モル分率: 混合気体全体に対する成分気体の割合)

状態図

ある温度・圧力において、その物質がどのような状態であるかを表した図。

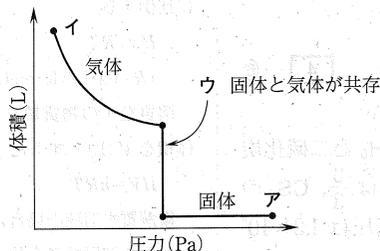
物質の三態と状態変化

物質の三態(固体・液体・気体)間の変化を状態変化という。



気体から固体への変化を昇華ということもあり、凝華ともいう。

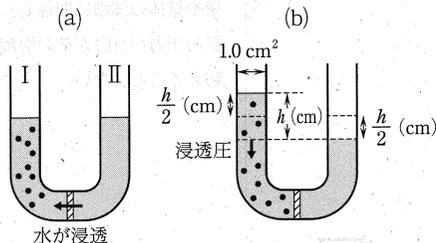
べて昇華すると、ウからイは気体の状態で、物質と温度が一定なので、圧力と体積は反比例する(ボイルの法則)。よって、①のグラフが適当である。



3 ... ①

問4 浸透圧

水分子が半透膜を通過して、純水側から水溶液側に浸透するので、液面の高さに差が生じ、やがて、水溶液側と純水側の液柱がおよぼす圧力の差が水溶液の浸透圧に相当する圧力になると、浸透が止まる。



I 側と II 側の液面差は h (cm) なので、II 側から I 側へ浸透した水の体積は、

$$1.0 \text{ cm}^2 \times \frac{h}{2} \text{ (cm)} = \frac{h}{2} \text{ (cm}^3\text{)} = \frac{h}{2} \text{ (mL)}$$

このとき、II 側の液面が $\frac{h}{2}$ (cm) 下降し、I 側の液面が $\frac{h}{2}$ (cm) 上昇したことに注意する。

よって、I 側の水溶液の体積は、

$$100 \text{ mL} + \frac{h}{2} \text{ (mL)}$$

半透膜は水分子のみを通すので、I 側の塩化カルシウム CaCl_2 の物質量は変化しない。また、水溶液中で CaCl_2 は次式のように電離する。



よって、溶質粒子の総物質量は、

$$c \text{ (mol/L)} \times \frac{100}{1000} \text{ L} \times 3 = 0.30 c \text{ (mol)}$$

溶質粒子の総モル濃度は、

$$\frac{0.30 c \text{ (mol)}}{100 + \frac{h}{2} \text{ (L)}} = \frac{600}{200 + h} c \text{ (mol/L)}$$

気体の圧力、体積、絶対温度の関係

・物質 n 、絶対温度 T ：一定

$$PV = \text{一定 (ボイルの法則)}$$

・物質 n 、圧力 P ：一定

$$\frac{V}{T} = \text{一定 (シャルルの法則)}$$

・物質 n 、体積 V ：一定

$$\frac{P}{T} = \text{一定}$$

・物質 n ：一定

$$\frac{PV}{T} = \text{一定 (ボイル・シャルルの法則)}$$

浸透圧 Π (Pa) は、ファントホッフの法則より、

$$\begin{aligned}\Pi(\text{Pa}) &= \frac{600}{200+h} c \text{ (mol/L)} \times R \text{ (Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})) \times T \text{ (K)} \\ &= \frac{600cRT}{200+h} \text{ (Pa)}\end{aligned}$$

4 …⑥

問5 混合溶液の蒸気圧

a 気液平衡のときの混合溶液中のベンゼン C_6H_6 と二硫化炭素 CS_2 の物質比が 2:1 なので、 C_6H_6 のモル分率は $\frac{2}{3}$ 、 CS_2 のモル分率は $\frac{1}{3}$ である。また、純粋な C_6H_6 の蒸気圧は 1.2×10^4 Pa、 CS_2 の蒸気圧は 4.8×10^4 Pa なので、これらを式(1)および式(2)に代入すると、

$$\begin{aligned}\text{C}_6\text{H}_6 \text{ の分圧 } P_A \text{ (Pa)} &= x_A \times P_A^0 \text{ (Pa)} \\ &= \frac{2}{3} \times 1.2 \times 10^4 \text{ Pa} \\ &= 0.80 \times 10^4 \text{ Pa}\end{aligned}$$

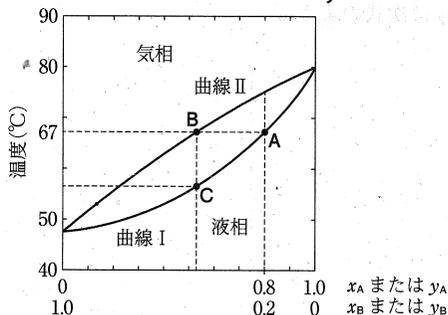
$$\begin{aligned}\text{CS}_2 \text{ の分圧 } P_B \text{ (Pa)} &= x_B \times P_B^0 \text{ (Pa)} \\ &= \frac{1}{3} \times 4.8 \times 10^4 \text{ Pa} \\ &= 1.6 \times 10^4 \text{ Pa}\end{aligned}$$

よって、混合気体中の分圧の比は、

$$\begin{aligned}P_A : P_B &= 0.80 \times 10^4 \text{ Pa} : 1.6 \times 10^4 \text{ Pa} \\ &= 1 : 2\end{aligned}$$

5 …②

b 問題文の例と同じように考えるとよい。 C_6H_6 と CS_2 の混合溶液 X 中の C_6H_6 のモル分率 x_A が 0.8 (CS_2 のモル分率 x_B が 0.2) のとき、下図の点 A で沸騰が始まる。したがって、この混合溶液の沸点は 67°C と読み取れる。このとき、点 B の組成の気体を得られる。この混合気体を凝縮させると、同じ組成の液体を得られる。よって、 67°C で得られた混合気体を凝縮すると、混合溶液 X 中より C_6H_6 のモル分率が小さく、 CS_2 のモル分率が大い混合溶液が得られる。この混合溶液を再び加熱すると、点 C で沸騰が始まる。よって、沸点は前より 低くなる。



この手順を繰り返すと、混合溶液中から沸点の低い成分を留出させることができる。このような分離操作を分留という。

ファントホッフの法則

希薄溶液の浸透圧 Π (Pa) は溶質粒子のモル濃度 c (mol/L) と絶対温度 T (K) に比例する。

$$\Pi = cRT$$

(R (Pa \cdot L)/(K \cdot mol) : 気体定数)

溶質粒子の物質量を n (mol)、溶液の体積を V (L) とすると、 $c = \frac{n}{V}$ より、

$$\Pi V = nRT$$

電解質水溶液の場合は、電解質が電離した後の溶質粒子全体のモル濃度や物質量を用いる。

蒸気圧(飽和蒸気圧)

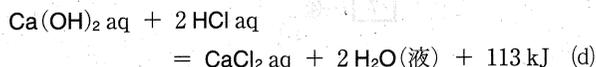
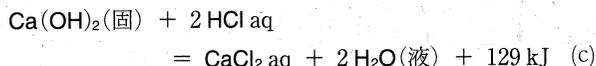
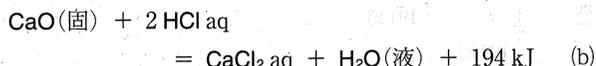
液体とその蒸気が共存して気液平衡の状態にあるとき、蒸気の示す圧力。

温度が一定のとき、蒸気圧(飽和蒸気圧)は一定であり、共存している液体の量や気体の体積に関係しない。また、蒸気の圧力(分圧)がその温度での蒸気圧を超えることはない。

第2問 物質の変化

問1 化学反応とエネルギー

与えられた熱化学方程式を式(a)~(d)とする。



① 正しい。式(a)より、酸化カルシウム CaO の生成熱は 636 kJ/mol である。

② 正しい。式(b)−式(c)より、



得られた式(e)より、 CaO 1 mol が液体の水 H_2O と反応して水酸化カルシウム Ca(OH)_2 が生成するときの反応熱は 65 kJ である。

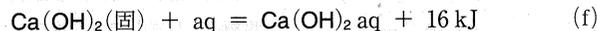
③ 正しい。式(b)、(c)より、 CaO (式量 56) と Ca(OH)_2 (式量 74) を塩酸(塩化水素 HCl の水溶液)に溶かすときに発生する 1 g 当たりの熱量は、それぞれ次のように表される。

$$\text{CaO} : 194 \text{ kJ/mol} \times \frac{1 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = \frac{194}{56} \text{ kJ} (\approx 3.5 \text{ kJ})$$

$$\text{Ca(OH)}_2 : 129 \text{ kJ/mol} \times \frac{1 \text{ g}}{74 \text{ g/mol}} = \frac{129}{74} \text{ kJ} (\approx 1.7 \text{ kJ})$$

したがって、同じ質量の CaO と Ca(OH)_2 を塩酸に溶かすときに発生する熱量は、 CaO の方が大きい。

④ 誤り。式(c)−式(d)より、



得られた式(f)より、 Ca(OH)_2 の水への溶解熱は 16 kJ/mol であり、 Ca(OH)_2 の水への溶解は発熱の変化なので、 Ca(OH)_2 を水に溶かすと温度が上昇する。

なお、式(d)から、 Ca(OH)_2 水溶液と塩酸の中和熱は $\left(\frac{113 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = 56.5 \text{ kJ/mol}\right)$ である。また、(a)~(f)中の物質のもつエネルギーの関係を表すエネルギー図は次のようになる。

熱化学方程式

化学反応式の右辺に反応熱を記し、左辺と右辺を等号(=)で結んだ式。発熱反応のときは反応熱に+、吸熱反応のときは反応熱に−の符号を付けて表す。

発熱反応と吸熱反応

熱を発生しながら進む反応を発熱反応、周囲から熱を吸収しながら進む反応を吸熱反応という。

反応物、生成物のもつエネルギーの総和が

反応物 > 生成物…発熱反応

反応物 < 生成物…吸熱反応

生成熱

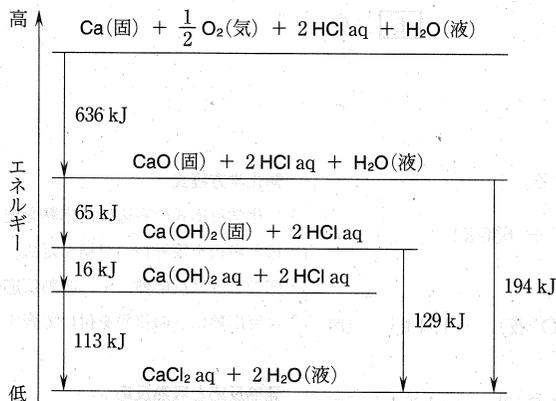
化合物 1 mol が成分元素の単体から生成するときの反応熱。

溶解熱

物質 1 mol が多量の溶媒に溶解するとき発生または吸収する熱量。

中和熱

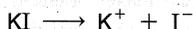
酸と塩基が中和反応して水 1 mol が生成するとき発生する熱量。



7 ...④

問2 難溶性塩の溶解平衡

硝酸鉛(Ⅱ) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ およびヨウ化カリウム KI は、それぞれ水溶液中で次のように電離する。



したがって、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 50 mL と $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の KI 水溶液 50 mL を混合すると、水溶液の体積は (50 mL + 50 mL =) 100 mL になり、沈殿が生じないとすると、水溶液中に含まれる Pb^{2+} と I^- のモル濃度は、

$$[\text{Pb}^{2+}] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{50 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{50 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

ヨウ化鉛(Ⅱ) PbI_2 の沈殿が生じた結果、沈殿後の水溶液では $[\text{Pb}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ になったことから、両イオンのモル濃度は次のように変化したことがわかる。

	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_2(\text{固})$		
沈殿前	2.0	5.0	($\times 10^{-3} \text{ mol/L}$)
変化量	-1.0	-2.0	($\times 10^{-3} \text{ mol/L}$)
沈殿後	1.0	3.0	($\times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

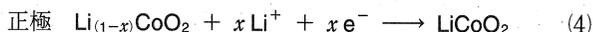
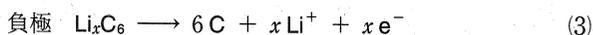
よって、 25°C における PbI_2 の溶解度積 K_{sp} は、

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times (3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L})^2 = 9.0 \times 10^{-9} (\text{mol/L})^3$$

8 ...②

問3 リチウムイオン電池

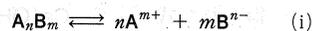
問題文で与えられたリチウムイオン電池の放電時の負極と正極の反応は次のとおりである。



あるスマートフォン用のリチウムイオン電池について、完全に

溶解度積

A^{m+} と B^{n-} からなる難溶性の塩 A_nB_m が式(i)の溶解平衡にあるとき、その溶解度積 K_{sp} は式(ii)で表される。



$$K_{\text{sp}} = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m \quad (\text{ii})$$

K_{sp} の値は、温度が一定であれば常に一定である。また、難溶性の水酸化物でも上記の関係は成立する。

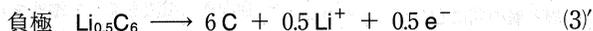
電池

酸化還元反応により発生する化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置を電池(化学電池)という。

一次電池 充電により元の状態に戻すことができない電池。

二次電池(蓄電池) 充電により元の状態に戻すことができる電池。

充電した状態から完全に放電したときの変化は、 $x=0.5$ で表されるものとするので、式(3)、(4)に $x=0.5$ を代入すると次式が得られる。



式(3)′、(4)′より、完全に充電した状態から完全に放電した状態にすると、負極は $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ から C(リチウムを含まない黒鉛)に変化し、正極は $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ から LiCoO_2 に変化する。

(注意)

この組成の変化は、あくまで問題の設定条件に従ったものであり、リチウムイオン電池で一般的に当てはまるものではない。

電池に記載されていた 4825 mAh は、482.5 mA (=0.4825 A) の電流を 10 時間流したときの電気量に相当するので、この電気量を取り出されるとき、導線を通る電子 e^- の物質量は、

$$\frac{0.4825\text{ A} \times (10 \times 3600)\text{ 秒}}{9.65 \times 10^4\text{ C/mol}} = 0.180\text{ mol}$$

(補足)

1 Ah(アンペア時)は、1 A の電流を 1 時間流したときに取り出される電気量を意味する。

式(4)′より、電子 e^- 0.5 mol 当たり正極では $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 1 mol が LiCoO_2 1 mol に変化するので、完全に放電したとき、正極の LiCoO_2 (式量 98)の物質量と質量は、

$$1\text{ mol} \times \frac{0.180\text{ mol}}{0.5\text{ mol}} = 0.360\text{ mol}$$

$$98\text{ g/mol} \times 0.360\text{ mol} = 35.28\text{ g} \doteq 35\text{ g}$$

なお、式(3)′より、電子 e^- 0.5 mol 当たり負極では $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ 1 mol が C 6 mol に変化するので、完全に放電したとき、負極の C(式量 12)の物質量と質量は、

$$6\text{ mol} \times \frac{0.180\text{ mol}}{0.5\text{ mol}} = 2.16\text{ mol}$$

$$12\text{ g/mol} \times 2.16\text{ mol} = 25.92\text{ g}$$

また、負極と正極の質量の合計は、

$$25.92\text{ g} + 35.28\text{ g} = 61.20\text{ g} \doteq 61\text{ g}$$

となる。式(3)、(4)や式(3)′、(4)′より、放電によって負極と正極の質量の合計は変化しないので、このリチウムイオン電池には、負極と正極に合計 61 g の Li_xC_6 、と $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ が用いられていると考えられる。

(参考)

リチウムイオン電池は、スマートフォンやノートパソコン、電気自動車などさまざまな用途に用いられる二次電池である。負極活物質は Li^+ を取り込んだ黒鉛 Li_xC_6 、正極活物質はコバルト酸リチウム $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ であり、電解液として、特殊な有機溶媒にリチウム塩を溶かしたものが用いられる。小型軽量で

電池の放電

負極 酸化反応が起こる。

正極 還元反応が起こる。

外部回路を電子は負極から正極に流れ、電流は正極から負極に流れる。

活物質

電池内で酸化還元反応に関わる物質を活物質といい、放電時に負極で還元剤としてはたらく物質を負極活物質、正極で酸化剤としてはたらく物質を正極活物質という。

電気量

$$\text{電気量(C)} = \text{電流(A)} \times \text{時間(秒)}$$

ファラデー定数

電子 1 mol のもつ電気量の絶対値。

$$F = 9.65 \times 10^4\text{ C/mol}$$

モル質量

物質 1 mol の質量。原子量・分子量・式量に g/mol の単位をつけた値になる。

$$\text{物質量(mol)} = \frac{\text{質量(g)}}{\text{モル質量(g/mol)}}$$

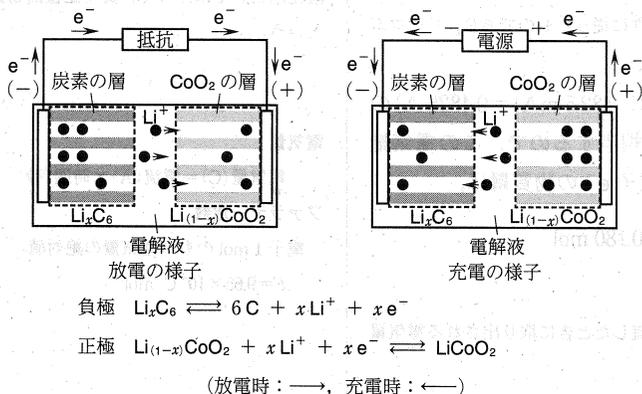
リチウムイオン電池

負極活物質に Li^+ を取り込んだ黒鉛 Li_xC_6 、正極活物質にコバルト酸リチウム $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、電解液にリチウム塩を溶かした有機溶媒を用いた二次電池。

(-) Li_xC_6 | リチウム塩 + 有機溶媒 | $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ (+)

放電すると Li^+ が負極から正極に移動し、充電すると Li^+ が正極から負極に移動する。

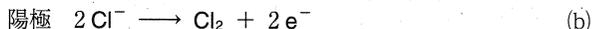
起電力が約4Vと高い。放電・充電にともない、負極では、黒鉛Cの正六角形網目状の平面構造の層と層の間をLi⁺が出たり入ったりする。最大で炭素原子C6個あたり1個のLi⁺が入り、その場合、LiC₆と表される。一方、正極はCoO₂が層状に積み重なった構造をもち、その層と層の間にLi⁺が入ったり出たりする。Li⁺が最大数取り込まれた状態はコバルト(III)酸リチウムLiCoO₂である。Liの酸化数は+1、Oの酸化数は-2であり、Coの酸化数は、酸化コバルト(IV)CoO₂では+4、LiCoO₂では+3である。次の図は、リチウムイオン電池の放電・充電の様子を模式的に表したものである。充電時に負極と正極ではそれぞれ放電時と逆向きの反応が起こる。



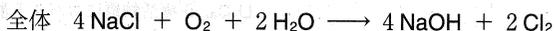
9 … ③

問4 水酸化ナトリウムの製造(イオン交換膜法)

電気分解では、陰極で還元反応、陽極で酸化反応が起こる。したがって、問題で示された装置において、供給された酸素O₂は電子e⁻を受け取り還元されているので、O₂が供給されるのは陰極と考えられる。反対側の陽極では塩化ナトリウムNaClが消費されるので、塩化物イオンCl⁻が酸化されて塩素Cl₂が発生することがわかる。



陽極と陰極の電解液を陽イオン交換膜(陽イオンだけを通過させる膜)で仕切り、ナトリウムイオンNa⁺を陽極側から陰極側に移動させると、陰極側の水溶液に水酸化ナトリウムNaOHが生じ、この水溶液を濃縮すると固体のNaOHが得られる。電気分解全体の反応は、式(a)+式(b)×2の両辺に4Na⁺を加えた次の化学反応式で表される。



二次電池の充電

二次電池の負極、正極を、それぞれ直流電源の負極、正極に接続し、放電時と逆向きに電流を流して電池を元の状態に戻す操作を充電という。充電時に二次電池の負極では還元反応、正極では酸化反応が起こる。

電気分解

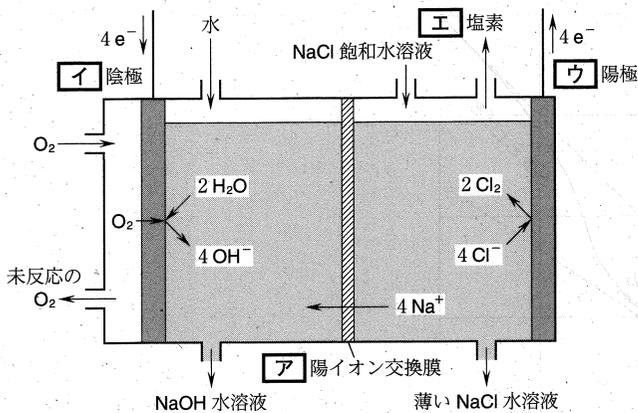
電解質の水溶液や融解液に電極を入れ、直流電流を流して酸化還元反応を起こさせること。

陽極 外部電源の正極と接続した電極で、酸化反応が起こる。

- 電極がCuやAgのとき
 - CuやAgがイオンになって溶け出す。
- 電極がCやPtのとき
 - ハロゲン化物イオンがあれば、酸化されてハロゲンの単体が生成する。
 - ハロゲン化物イオンがなければ、H₂O(電解液が酸性、中性のとき)やOH⁻(電解液が塩基性のとき)が酸化されてO₂が発生する。

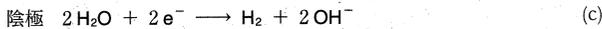
陰極 外部電源の負極と接続した電極で、還元反応が起こる。

- Ag⁺やCu²⁺があれば、還元されてAgやCuが析出する。
- Ag⁺やCu²⁺がなければ、H₂O(電解液が中性、塩基性のとき)やH⁺(電解液が酸性のとき)が還元されてH₂が発生する。

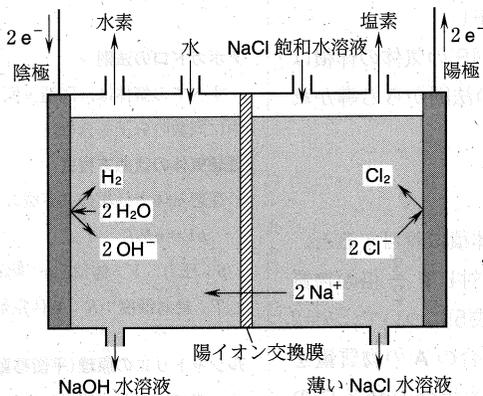
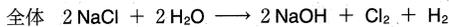


(補足)

通常のイオン交換膜法では陰極に O_2 を供給せず、陰極では水 H_2O が還元される。



電気分解全体の反応は、式(b)+式(c)の両辺に $2Na^+$ を加えた次の化学反応式で表される。

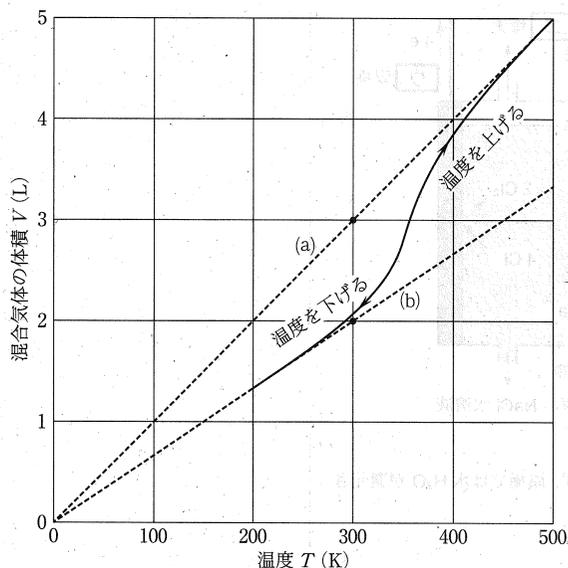


イオン交換膜法は、 $NaOH$ および Cl_2 の工業的製法として重要であり、また、水素 H_2 の工業的製法の一つでもある。

10 ... ⑩

問 5 化学平衡, 反応速度

a シャルルの法則より、圧力一定で一定物質量の気体の体積は絶対温度に比例するので ($V=kT$)、図の破線(a), (b)は、それぞれ一定物質量の気体の体積と絶対温度の関係を表している。



圧力を一定(1.0×10^5 Pa)に保ちながら温度を変化させると、式(5)の可逆反応の平衡が移動して、温度を上げると破線(a)に近づき、温度を下げると破線(b)に近づく。

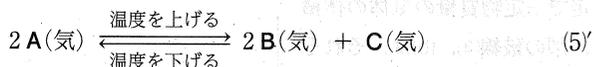


(ただし、 $b \geq 1$ より $2 \leq b+1$)

気体の状態方程式 $pV = nRT$ より、同温・同圧の気体の体積は物質に比例する(この関係は、アボガドロの法則からも導かれる)。

$$V = \frac{nRT}{p} = k'n \quad \left(k' = \frac{RT}{p} : \text{比例定数} \right)$$

破線(a), (b)について、たとえば 300 K での体積に着目すると、3 L と 2 L であることから、破線(a)は破線(b)に対して $\frac{3}{2}$ 倍の物質の気体の体積を表している。したがって、式(5)について、 $b=2$ と決まり、仮に反応が完全に左に進行した場合の A の物質を $2n_0$ (mol) とすると、反応が完全に右に進行した場合の B と C の物質の合計は $(2n_0 + n_0) = 3n_0$ (mol) になる。また、式(5)の平衡は、温度を上げると気体全体の物質が増加することから右に移動し、温度を下げると気体全体の物質が減少することから左に移動すると判断できる。



ルシャトリエの原理(平衡移動の原理)より、圧力一定で温度を上げると吸熱反応の方向に平衡は移動するので、式(5)の正反応(右向き)は吸熱反応である。

11 … ⑥

b・式(5)の正反応の反応速度 v は次の反応速度式(6)で表され、その反応速度定数 k に関して式(7)が成り立つ。

アボガドロの法則

すべての気体は、同温・同圧で同体積中に同数の分子を含む。

理想気体の状態方程式

理想気体では次の式が成り立つ。

$$pV = nRT$$

p : 圧力, V : 体積, n : 物質, T : 絶対温度: R : 気体定数

ルシャトリエの原理(平衡移動の原理)

一般に、平衡が成立しているときの条件を変えると、その条件変化による影響を緩和する方向に平衡は移動する。

- ・温度を上げると、吸熱反応の方向に平衡は移動する。
- ・圧力を高くすると、気体分子の総数(総物質)が減少する方向に平衡は移動する。
- ・ある物質の濃度を増加させると、その物質が反応して減少する方向に平衡は移動する。
- ・逆の条件変化に対しては、それぞれ逆の方向に平衡は移動する。

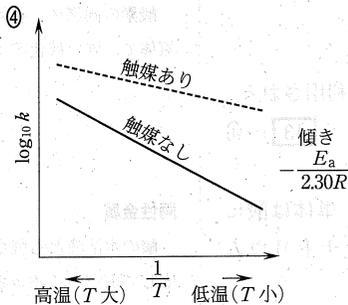
なお、触媒の有無によって平衡は移動しない。

$$v = k[A] \quad (6)$$

$$\log_{10} k = -\frac{E_a}{2.30R} \times \frac{1}{T} + \log_{10} A \quad (7)$$

(式(7)より、 E_a が小さく T が大きいほど k は大きくなり、
さらに式(6)より、 v が大きくなるのがわかる。)

式(7)より、 $\log_{10} k$ は $\frac{1}{T}$ に比例するので、グラフは直線になる。その傾きは $-\frac{E_a}{2.30R}$ で表され、 $\frac{1}{T}$ が小さいほど(絶対温度 T の値が大きいほど)、 $\log_{10} k$ は大きくなり、反応速度 v は大きくなる。触媒を用いると反応経路が変化し、触媒を用いない場合に比べて活性化エネルギー E_a が小さくなるので、 $\frac{E_a}{2.30R}$ は小さくなり、直線の傾きは緩やかになる。以上より、最も適当な図は④である。



なお、一般に、反応速度は温度が高くなるほど大きくなり、また、同じ温度での反応速度は、触媒を用いない場合に比べて触媒を用いた場合の方が大きい。④のグラフは、反応速度に関するこの一般的傾向と合致したものである。

(参考)

k と E_a および T について、次の式(a)で表される関係が成り立つ場合があることが知られている。式(a)はアレニウスの式とよばれる。また、式(b)はその自然対数をとった式である。

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (a)$$

$$\log_e k = -\frac{E_a}{RT} + \log_e A \quad (b)$$

式(b)から、次の式が導かれ、 $\log_e 10 = 2.30$ を代入すると上記の式(7)が得られる。

$$\log_e 10 \times \log_{10} k = -\frac{E_a}{RT} + \log_e 10 \times \log_{10} A$$

12 … ④

第3問 無機物質

問1 非金属元素

① 誤り。ヘリウム He は原子量が 4.0 の貴ガス元素で、単体は単原子分子として存在する。水素 H は原子量が 1.0 の元素で、単体は二原子分子 H_2 として存在する。気体の密度は、分子量が大きいほど大きいので、気体の中で最も軽い(密度が小さい)のは H_2 (分子量 2.0)である。He(分子量 4.0)は H_2 について軽く、不燃

反応速度

単位時間あたりの物質の変化量(多くの場合、モル濃度の変化量)の絶対値。

$$\text{反応速度} = \left| \frac{\text{モル濃度の変化量}}{\text{反応時間}} \right|$$

反応速度式

反応速度と濃度の関係を表す式を反応速度式という。A と B から C が生成する反応 $aA + bB \rightarrow cC$ では、一般に反応速度式は次のように表される。

$$v = k[A]^x[B]^y$$

比例定数 k を反応速度定数といい、温度と触媒の条件が一定であれば、一定の値を示す。また、 x, y の値は実験的に決定され、化学反応式の係数とは必ずしも一致しない。

活性化状態と活性化エネルギー

反応途中のエネルギーの高い不安定な状態を活性化状態(遷移状態)といい、反応物を活性化状態にするために必要な最小のエネルギーを活性化エネルギーという。

反応速度と温度

温度を高くすると、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ粒子の割合が増えるので、反応速度は大きくなる。

触媒

反応の前後でそれ自身は変化せず、反応速度を大きくする物質。触媒を用いると反応経路が変わり、活性化エネルギーが小さくなる。

ヘリウム He

水素について軽い。風船や飛行船に使われる。すべての物質の中で最も沸点が低く、液体ヘリウムは極低温の実験に使われる。

性のため、風船や飛行船に用いられる。なお、 H_2 は引火、爆発する恐れがあるため、これらの用途に用いられていない。

② 正しい。窒素 N_2 は空気中に約 78 % 含まれており、工業的には液体空気の下留によって得られる。窒素は沸点が $-196^\circ C$ と低く、液体窒素は冷却剤として利用されている。

③ 正しい。リンの同素体には赤リンや黄リン(白リン)などがある。赤リンは毒性が低く、マッチの箱の摩擦面などに用いられている。なお、黄リン P_4 は毒性が強く、また、空气中で自然発火するので水中に保存される。

④ 正しい。酸素には酸素 O_2 とオゾン O_3 の二つの同素体がある。 O_3 は、強い酸化剤であり、例えば、ヨウ化カリウム KI 水溶液に O_3 を通じると、 O_3 によって I^- が酸化される。



このため、 O_3 は飲料水の殺菌や繊維の漂白などに利用される。

13 ... ①

問2 金属元素

① 正しい。アルミニウム Al は両性金属であり、単体は酸にも強塩基にも H_2 を発生して溶解する。Al と水酸化ナトリウム NaOH 水溶液の反応は次のように表される。



② 正しい。鉄 Fe を濃硝酸に入れると、表面が緻密な酸化被膜で覆われ、内部が保護されてそれ以上酸化されない状態(不動態)になる。

③ 正しい。金 Au はイオン化傾向が小さく、熱濃硫酸や硝酸にも溶けないが、王水(濃硝酸と濃塩酸の体積比 1:3 の混合溶液)には溶ける。

④ 誤り。鉛 Pb を希硫酸に入れると、表面に水に難溶性の塩である硫酸鉛(II) $PbSO_4$ が生じるため、ほとんど溶解しない。

14 ... ④

問3 気体の性質

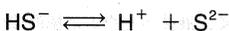
気体ア~エは、硫化水素 H_2S 、二酸化硫黄 SO_2 、一酸化窒素 NO、二酸化窒素 NO_2 のいずれかである。

I 水によく溶け強い酸性を示す気体はア NO_2 である。 NO_2 が水に溶解するときの反応は次のように表される。



II 水に溶けにくい気体はイ NO である。

III 腐卵臭をもち、水に溶けて弱い酸性を示す気体はウ H_2S である。 H_2S は水に溶け、次のように電離する。



なお、 SO_2 は水に溶けて弱い酸性を示すが、刺激臭の気体である。

窒素 N_2

空気中に約 78 % 含まれる。液体空気の下留によって得られ、液体窒素は冷却剤として利用される。

リンの同素体

黄リン P_4 淡黄色の固体。空气中で自然発火するので水中に保存する。毒性が強い。

赤リン 赤褐色の粉末。毒性は弱い。

オゾン O_3

酸素の同素体。特異臭をもつ淡青色の気体で、強い酸化剤である。

両性金属

酸の水溶液とも強塩基の水溶液とも反応して塩をつくる金属。Al, Zn, Sn, Pb など。

不動態

Al, Fe, Niなどを濃硝酸に入れると表面に緻密な酸化被膜ができ、内部が保護された状態になる。このような状態を不動態という。

硫化水素 H_2S

腐卵臭、無色の気体。きわめて有毒。

酸化されやすく、強い還元剤としてはたらく。水溶液は弱い酸性を示す。

二酸化硫黄 SO_2

刺激臭、無色の有毒な気体。水溶液は弱い酸性を示す。ふつう還元剤としてはたらくが、 H_2S との反応では酸化剤としてはたらく。

一酸化窒素 NO

無色の気体で水に溶けにくい。空气中ですみやかに酸化されて NO_2 になる。

二酸化窒素 NO_2

刺激臭、赤褐色の有毒な気体。水に溶けやすい。水溶液中で硝酸を生じて強い酸性を示す。

IV H₂S の水溶液に 工 SO₂ を通じると、硫黄 S の白色沈殿が生じ、白濁する。



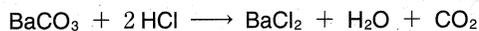
15 … ㉓, 16 … ㉔

問4 陰イオンの性質と分離

a 水溶液 X 中の陰イオンは、ヨウ化物イオン I⁻、炭酸イオン CO₃²⁻、硫酸イオン SO₄²⁻、クロム酸イオン CrO₄²⁻ である。なお、これらの陰イオンとカリウムイオン K⁺ との塩は、いずれも水によく溶ける。

操作 I で、水溶液 X に塩化バリウム BaCl₂ 水溶液を十分加えると、炭酸バリウム BaCO₃ (白色)、硫酸バリウム BaSO₄ (白色)、クロム酸バリウム BaCrO₄ (黄色) の混合物からなる沈殿 I が生じる。

操作 II で、沈殿 I に、ア 塩酸を十分加えると、二酸化炭素 CO₂ が発生して、弱酸の塩である BaCO₃ が溶解する。



また、CrO₄²⁻ が水素イオン H⁺ と反応しニクロム酸イオン Cr₂O₇²⁻ (赤橙色) になる。その結果、BaCrO₄ の溶解平衡が、右に移動し、BaCrO₄ も溶解する。

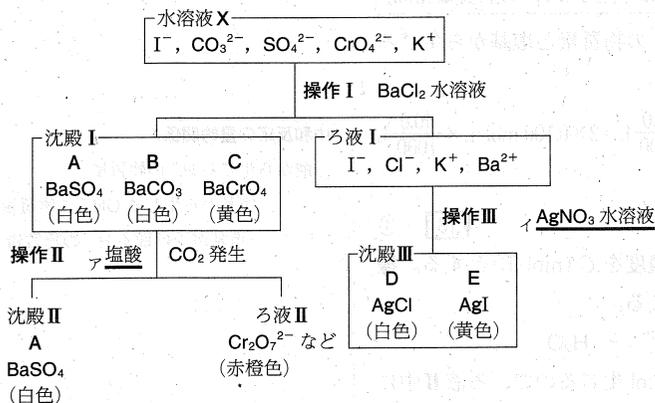


右に平衡移動

したがって、溶解しない沈殿 A は BaSO₄ である。また、溶解した沈殿のうち、白色沈殿 B は BaCO₃、黄色沈殿 C は BaCrO₄ である。

操作 III で、ろ液 I 中の陰イオンは、水溶液 X に含まれていた I⁻ のほかに、操作 I で加えた BaCl₂ が電離して生じた塩化物イオン Cl⁻ も含まれる。ここに、硝酸銀 イ AgNO₃ 水溶液を加えると、塩化銀 AgCl (白色) とヨウ化銀 AgI (黄色) の沈殿が生じる。

操作 I ~ III の分離の過程をまとめると、次のようになる。



CrO₄²⁻ で沈殿するイオン

Ba²⁺ (BaCrO₄:黄色),

Pb²⁺ (PbCrO₄:黄色),

Ag⁺ (Ag₂CrO₄:赤褐色)

SO₄²⁻ と沈殿を生じるイオン

Ca²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺

Cl⁻ で沈殿するイオン

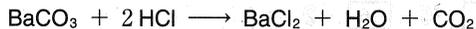
Ag⁺, Pb²⁺

弱酸の遊離

弱酸の塩 + 強酸

→ 強酸の塩 + 弱酸

b K_2CO_3 中の炭酸イオン CO_3^{2-} は、操作 I ですべて BaCO_3 として沈殿し、操作 II で CO_2 になった。



したがって、水に溶かした K_2CO_3 の物質量を n (mol) とすると、操作 II で発生した CO_2 の物質量も n (mol) である。 CO_2 を水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に吸収させると、次の反応が起こり、 BaCO_3 が生じる。



この反応後に、溶液中に残っている未反応の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の物質量は、

$$0.100 \text{ mol/L} \times \frac{40.0}{1000} \text{ L} - n \text{ (mol)} = 4.00 \times 10^{-3} - n \text{ (mol)}$$

問題文の滴定では、上澄み液に含まれる $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を塩酸で中和している。



上澄み液 40.0 mL から 10.0 mL をはかりとり、これを中和するのに要した塩酸の体積が 18.0 mL であることから、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と HCl の物質量について次の式が成り立つ。

$$\left((4.00 \times 10^{-3} - n \text{ (mol)}) \times \frac{10.0 \text{ mL}}{40.0 \text{ mL}} \right) : \left(0.100 \text{ mol/L} \times \frac{18.0}{1000} \text{ L} \right) = 1 : 2$$

$$n = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

(別解)

この滴定では、 CO_2 (H_2CO_3) は 2 価の酸としてはたらく。したがって、滴定の終点では、 CO_2 と HCl が酸としてはたらし、塩基である $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と過不足なく反応したと考えられる。上澄み液 40.0 mL から 10.0 mL をはかりとり、この滴定に必要な塩酸が 18.0 mL なので、上澄み液全量を滴定した場合、必要な塩酸は、 $18.0 \text{ mL} \times \frac{40.0 \text{ mL}}{10.0 \text{ mL}} = 72.0 \text{ mL}$ である。

Ba(OH) ₂ から生じる OH ⁻ の物質量 (mol)	
CO ₂ から生じる H ⁺ の物質量 (mol)	HCl から生じる H ⁺ の物質量 (mol)

滴定の終点では、酸から生じる H^+ の物質量と塩基から生じる OH^- の物質量が等しいから、

$$2 \times n \text{ (mol)} + 1 \times 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{72.0}{1000} \text{ L} = 2 \times 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{40.0}{1000} \text{ L}$$

$$n = 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

c 水溶液 X 中の CrO_4^{2-} のモル濃度を C (mol/L) とする。操作 II で塩酸を加えると次の反応が起こる。



CrO_4^{2-} 2 mol あたり $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が 1 mol 生じるので、ろ液 II 中に

中和反応の量的関係

酸から生じる H^+ の物質量

= 塩基から生じる OH^- の物質量

(塩基が受け取る H^+ の物質量)

含まれている $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の物質量は、

$$C \text{ (mol/L)} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times \frac{1}{2} = \frac{C}{200} \text{ (mol)}$$

この滴定では次の式(1)、(2)の反応が起こっている。

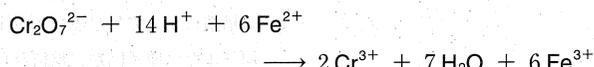


滴定の終点では、酸化剤である $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ が受け取る e^- の物質
量と、還元剤である Fe^{2+} が与える e^- の物質量が等しいので、

$$\frac{C}{200} \text{ (mol)} \times 6 = 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{12.0}{1000} \text{ L} \times 1$$

$$C = 4.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

なお、滴定中に起こっている反応のイオン反応式は、式(1)+式
(2)×6より、



したがって、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と Fe^{2+} が 1 : 6 の物質量の比で反応する
ので、次のように解くこともできる。

$$\frac{C}{200} \text{ (mol)} : 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{12.0}{1000} \text{ L} = 1 : 6$$

$$C = 4.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

19 ... ②

第4問 有機化合物

問1 エタノール

① 正しい。リン酸を触媒としてエチレン(エテン) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
に水 H_2O を付加させるとエタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ が得られる。

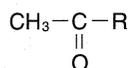


② 正しい。エタノールはヒドロキシ基 $-\text{OH}$ をもつため、ナ
トリウム Na の単体を加えると、水素 H_2 を発生してナトリウム
エトキシド $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ が生じる。

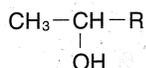


③ 正しい。次の(a)または(b)の構造をもつ化合物にヨウ素 I_2
と水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えて温めると、ヨードホル
ム CHI_3 の黄色沈殿が生じる。この反応をヨードホルム反応と
いう。

(a)

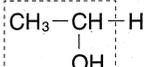


(b)



(R : 水素原子または炭化水素基)

エタノールは、(b)の構造をもつためヨードホルム反応を示す。



エタノール

酸化剤・還元剤

酸化剤 相手を酸化する物質。自身は
還元され、酸化数の減少する原子が
含まれる。

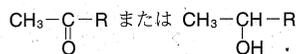
還元剤 相手を還元する物質。自身は
酸化され、酸化数の増加する原子が
含まれる。

酸化還元反応の量的関係

酸化剤と還元剤が過不足なく反応する
とき、

$$\begin{aligned} &\text{酸化剤が受け取る } \text{e}^- \text{ の物質量} \\ &= \text{還元剤が与える } \text{e}^- \text{ の物質量} \end{aligned}$$

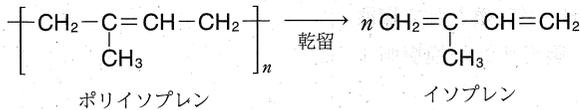
ヨードホルム反応



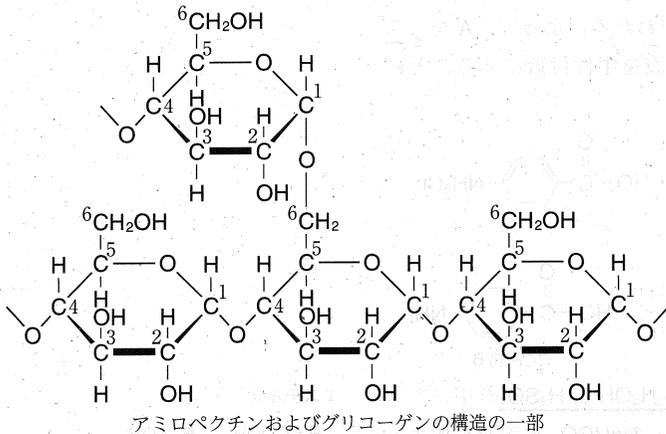
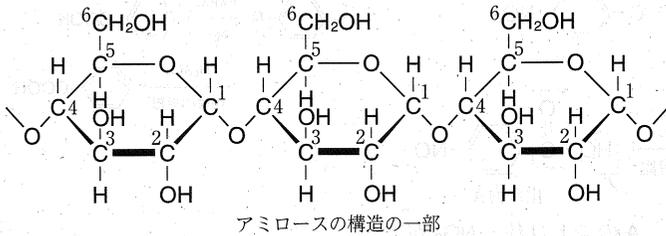
(R : 水素原子または炭化水素基)

の構造をもつ化合物に I_2 と NaOH 水溶
液を加えて温めると、特有の臭いをもつ
 CHI_3 の黄色沈殿が生じる。

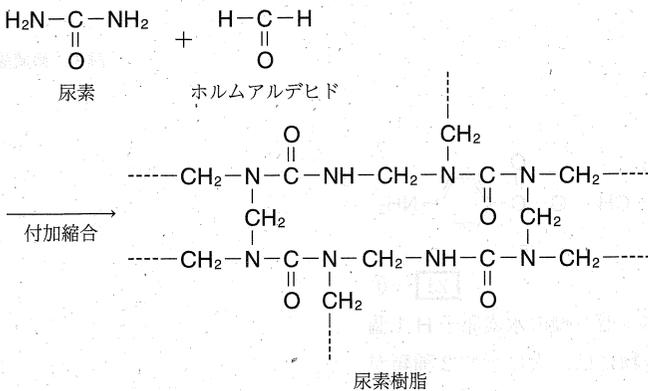
つ化合物である。



② 誤り。アミロースは、多数の α -グルコースが1位と4位のヒドロキシ基-OHどうしで縮合重合した直鎖状の構造をしている。一方、グリコーゲンは、多数の α -グルコースが1位と4位の-OHどうしで縮合重合した直鎖状の構造に加えて、1位と6位の-OHどうしでも縮合しており、枝分かれ構造を含む。なお、グリコーゲンの構造はアミロペクチンと似ているが、アミロペクチンよりも枝分かれがはるかに多い。



③ 正しい。尿素樹脂は、尿素とホルムアルデヒドの付加縮合によって得られる立体網目状構造をした熱硬化性樹脂である。



④ 正しい。スルホ基-SO₃Hをもつ陽イオン交換樹脂をカ

付加縮合

付加反応と縮合反応が繰り返し起こり、高分子化合物ができる反応。フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂は付加縮合で合成される。

熱硬化性樹脂

加熱によって重合反応が進み、網目状の構造が発達して硬くなる合成樹脂。

熱可塑性樹脂

加熱すると軟化し、冷却すると硬化する性質をもつ合成樹脂。

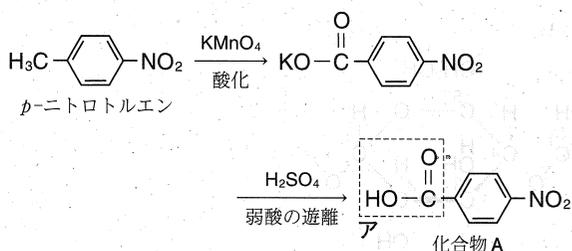
ラム(円筒容器)につめて、その上部から塩化ナトリウム NaCl 水溶液を流すと、水溶液中の Na⁺ と樹脂の H⁺ が交換されて塩酸 (HCl の水溶液) が流出する。この反応は、陽イオン交換樹脂を R-SO₃H とすると、次のように表される。



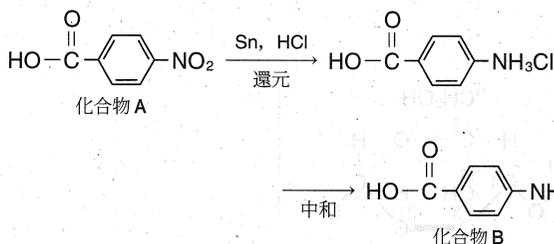
22 ... ②

問 4 芳香族化合物(ベンゾカイン)の合成、性質

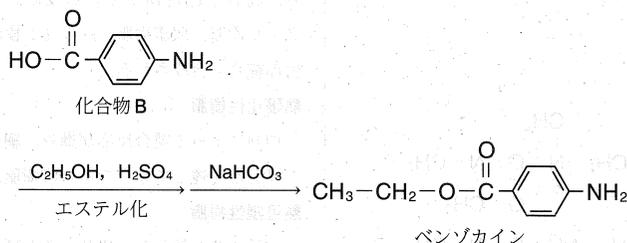
a *p*-ニトロトルエンに KMnO₄ を作用させると、メチル基 -CH₃ が酸化されて -COOK に変化し、これに硫酸 H₂SO₄ を加えて酸性にすると A が生じる。



化合物 A と B の構造を比較すると、A のニトロ基 -NO₂ がアミノ基 -NH₂ に変化していることがわかる。よって、A を イソズ Sn と塩酸 HCl で還元した後、溶液を中性付近にすることによって B が生じる。



B の -COOH を、エタノール C₂H₅OH と H₂SO₄ を用いてエステル化した後、炭酸水素ナトリウム NaHCO₃ 水溶液を加えて弱塩基性になるとベンゾカインが得られる。なお、H₂SO₄ はエステル化の触媒としてはたらく。

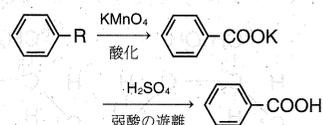


23 ... ①

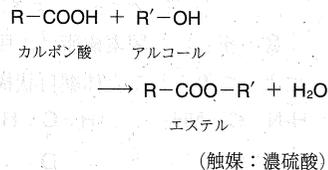
b ① 正しい。ベンゾカインのベンゼン環の水素原子 H 1 個を臭素原子 Br 1 個に置き換えた化合物には、次に示す 2 種類が考えられる。

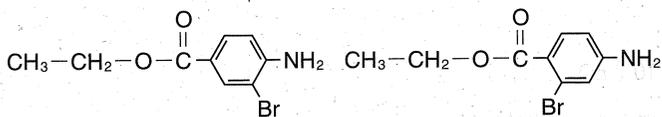
ベンゼン環の側鎖の酸化

ベンゼン環に結合している炭化水素基は、過マンガン酸カリウムで酸化するとカルボキシ基になる。



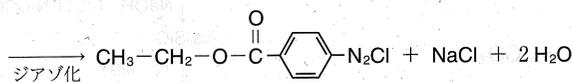
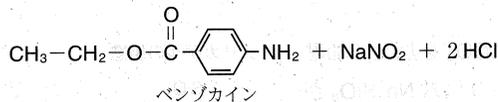
エステル化



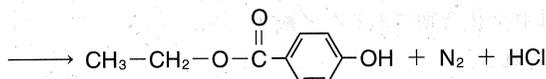
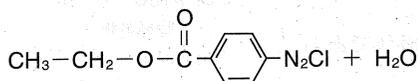


② 誤り。塩化ベンゼンジアゾニウムのように $-\text{N}^+\equiv\text{N}$ の構造をもつジアゾニウム塩にナトリウムフェノキシドを作用させると、アゾ基 $-\text{N}=\text{N}-$ をもつアゾ化合物が生じる。このようにジアゾニウム塩からアゾ化合物が生じる反応をジアゾカップリング(カップリング)という。ベンゾカインはジアゾニウム塩ではないので、ナトリウムフェノキシドの水溶液を加えてもアゾ化合物は生じない。

③ 正しい。アニリンのようなアミノ基 $-\text{NH}_2$ をもつ芳香族アミンに氷冷しながら塩酸と亜硝酸ナトリウム NaNO_2 水溶液を加えると、ジアゾニウム塩が生じる。ベンゾカインは $-\text{NH}_2$ をもつ芳香族アミンであり、ベンゾカインに氷冷しながら塩酸と NaNO_2 水溶液を加えると、ジアゾニウム塩が生じる。



ジアゾニウム塩は熱に対して不安定であり、その水溶液を温めるとジアゾニウム塩が加水分解して窒素 N_2 が発生する。



④ 正しい。フェノール類に、塩化鉄(Ⅲ) FeCl_3 水溶液を加えると呈色反応を示す。ベンゾカインはフェノール類ではないので、塩化鉄(Ⅲ) FeCl_3 水溶液を加えても呈色しない。

24 ... ②

c 収率は、反応式から計算して求めた生成物の量(物質質量あるいは質量)に対する、実験で得られた生成物の量(物質質量あるいは質量)の割合をいい、物質質量で計算する場合は、次の式で求められる。

$$\text{収率}(\%) = \frac{\text{実験で得られた生成物の物質質量}(\text{mol})}{\text{反応式から計算して求めた生成物の物質質量}(\text{mol})} \times 100$$

用いた *p*-ニトロトルエン(分子量 137)の物質質量は、

$$\frac{6.85 \text{ g}}{137 \text{ g/mol}} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

p-ニトロトルエン 1 mol から A は 1 mol 生じるので、反応式から計算して求めた A の物質質量は $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。

ジアゾカップリング

ジアゾニウム塩からアゾ基 $-\text{N}=\text{N}-$ をもつアゾ化合物を得る反応。

ジアゾ化

$\text{R}-\text{N}^+\equiv\text{N}$ の構造をもつジアゾニウム塩をつくる反応。

ジアゾニウム塩は分解しやすく、その水溶液を温めると窒素が生じる。

フェノール類

ベンゼン環の炭素原子にヒドロキシ基 $-\text{OH}$ が直接結合した構造をもつ化合物。水溶液に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、青紫～赤紫色に呈色する。

実験で得られる A の物質量は、

$$5.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{75}{100} = 3.75 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

A から B が得られる反応を同様に考えると、実験で得られる B の物質量は、

$$3.75 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{60}{100} = 2.25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

B からベンゾカインが得られる反応を同様に考えると、実験で得られるベンゾカインの物質量は、

$$2.25 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{80}{100} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

よって、得られるベンゾカイン(分子量 165)の質量は、

$$165 \text{ g/mol} \times 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol} = 2.97 \text{ g} \approx 3.0 \text{ g}$$

25 … ③ 26 … ④

第5問 吸着剤に関する総合問題

問1 シリカゲル

二酸化ケイ素 SiO_2 に ア炭酸ナトリウム Na_2CO_3 を加えて加熱融解させると、次の反応が起こり、ケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3 が得られる。

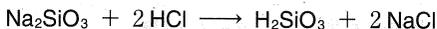


なお、 SiO_2 に水酸化ナトリウム NaOH を加えて加熱融解させても、 Na_2SiO_3 を得ることができる。



Na_2SiO_3 に水を加えて煮沸すると、粘性の大きな液体である 水ガラス になる。

水ガラスに ウ塩酸を加えると、ゲル状の化合物であるケイ酸 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1$ の場合 H_2SiO_3) が得られる。



ケイ酸を加熱乾燥すると、シリカゲルになる。

シリカゲルは、多孔質の固体であり、微細な空洞が多数あるため、表面積が大きい。また、表面に親水性のヒドロキシ基を多数もつため、水蒸気 H_2O などを吸着する力が強く、乾燥剤などに用いられる。

27 … ③

問2 分子の極性

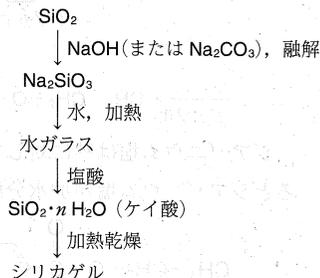
ア 硫化水素 H_2S は折れ線形の分子であり、2本の S-H 結合の極性が分子全体で打ち消されないで、極性分子である。



〔 → は結合の極性を表し、矢印の方向に共有電子対が引きよせられている。 〕

イ ジクロロメタン CH_2Cl_2 は四面体形の分子であり、2本の

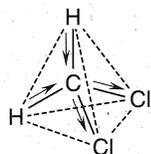
シリカゲルの製造



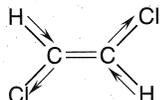
電気陰性度と極性

異なる2原子間の共有結合では、原子が共有電子対を引きつける強さに差がある。この強さの程度を表した数値を電気陰性度という。2原子間の共有結合で、電気陰性度の大きい原子は共有電子対を強く引きよせるのでいくらか負の電荷 (δ^-) を帯び、電気陰性度の小さい原子はいくらか正の電荷 (δ^+) を帯びる。このような原子間の電荷の偏りを結合の極性という。

C-H 結合の極性および2本の C-Cl 結合の極性が分子全体で打ち消されないで、極性分子である。



ウ トランス-1,2-ジクロロエチレンは平面構造をとる分子であり、2本の C-H 結合の極性および2本の C-Cl 結合の極性が分子全体で打ち消されるので、無極性分子である。



以上より、極性分子であるものは、④(ア、イ)である。

28 ... ④

問3 吸着に関する平衡

水溶液中に残っている酢酸 CH_3COOH のモル濃度 C (mol/L) と、活性炭に吸着した CH_3COOH の物質質量 N (mol) の間の関係は、問題文中の式(3)で表される。

$$\frac{C}{N} = \frac{1}{N_{\max}} C + \frac{1}{KN_{\max}} \quad (3)$$

式(3)より、 $\frac{C}{N}$ と C は直線関係にあることがわかる。

a 表1の実験3のデータから、水溶液中に残っている CH_3COOH の物質質量は、

$$0.100 \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

活性炭と吸着した CH_3COOH は $1.42 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。したがって、活性炭を入れる前の溶液 10.0 mL 中の CH_3COOH の物質質量は、

$$1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} + 1.42 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2.42 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

この CH_3COOH を中和するために必要な 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム NaOH 水溶液の体積を v (mL) とすると、 CH_3COOH は1価の酸、 NaOH は1価の塩基なので、中和反応の量的関係より、

$$1 \times 2.42 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1 \times 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{v}{1000} \text{ (L)}$$

$$v = 24.2 \text{ mL}$$

29 ... ④

b 問題中の「式(3)より、 $\frac{C}{N}$ と C は直線関係にあることがわかる。」から、表1のデータを、横軸を C 、縦軸を $\frac{C}{N}$ とし、方眼紙にプロットするとよい。

極性分子

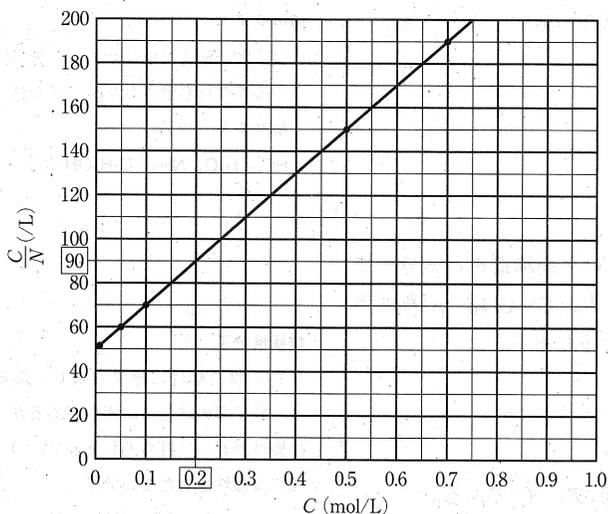
原子間の結合に極性があり、分子内でその極性が打ち消されず、分子全体として極性をもつ分子。

HCl , H_2O , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ など

無極性分子

原子間の結合に極性がない、あるいは、原子間の結合には極性があるが、その極性が互いに打ち消しあって、分子全体では極性をもたない分子。

H_2 , N_2 , I_2 , CO_2 , CH_4 など



グラフより、 $C=0.200 \text{ mol/L}$ のとき、 $\frac{C}{N}=90 \text{ /L}$ と読み取ることができる。したがって、

$$\frac{0.200 \text{ mol/L}}{N} = 90 \text{ /L}$$

$$N = 2.22 \times 10^{-3} \text{ mol} \approx 2.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

30 … ③

$$c \quad \frac{C}{N} = \frac{1}{N_{\max}} C + \frac{1}{KN_{\max}} \quad (3)$$

横軸を C 、縦軸を $\frac{C}{N}$ としたときの直線の傾きは $\frac{1}{N_{\max}}$ である。

b で作成したグラフより、直線の傾きは $2.0 \times 10^2 \text{ /mol}$ (注) なので、

$$\frac{1}{N_{\max}} = 2.0 \times 10^2 \text{ /mol}$$

$$N_{\max} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(注) 直線の傾きは、次のように求めることもできる。

例えば、 $(C, \frac{C}{N}) = (0.100, 70.4)$ 、 $(0.500, 150)$ の 2 点を通っていることに着目すると、直線の傾きは、

$$\frac{150 \text{ /L} - 70.4 \text{ /L}}{0.500 \text{ mol/L} - 0.100 \text{ mol/L}} = 199 \text{ /mol} \approx 2.0 \times 10^2 \text{ /mol}$$

となる。他の点に着目してもよい。

(参考)

縦軸の切片に着目すると、 K の値を求めることができる。

$$\frac{1}{KN_{\max}} = 50 \text{ /L}$$

$$K = \frac{1}{50 \text{ /L} \times N_{\max}}$$

$$= \frac{1}{50 \text{ /L} \times 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 4.0 \text{ L/mol}$$

31 … ②