

【解説】

第1問 物質の構成, 化学結合, 結晶

問1 原子の構造, 周期律

原子の最外電子殻(最外殻)は, 周期表の第1周期に属する元素の原子ではK殻, 第2周期に属する元素の原子ではL殻, 第3周期に属する元素の原子ではM殻, 第4周期に属する元素の原子ではN殻である。X, Zの原子の最外電子殻はともにM殻なので, X, Zはともに第3周期に属する元素である。また, M殻に2個の電子をもつ原子は, 第3周期2族のマグネシウムMgであるから, XはMgである。なお, 選択肢の化合物に含まれる元素の周期番号, 族番号および原子の電子配置は次のとおりである。

元素 記号	周期	族	電子配置			
			K殻	L殻	M殻	N殻
$_{11}\text{Na}$	3	1	2	8	1	
$_{12}\text{Mg}$	3	2	2	8	2	
$_{16}\text{S}$	3	16	2	8	6	
$_{17}\text{Cl}$	3	17	2	8	7	
$_{20}\text{Ca}$	4	2	2	8	8	2

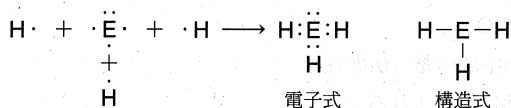
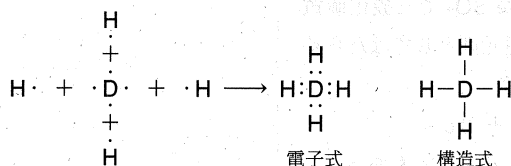
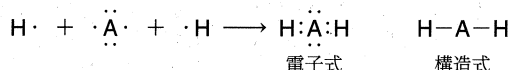
電子親和力は, 同一周期ではハロゲン(17族元素)が最大である。よって, Zは, 第3周期17族の塩素Clである。

以上より, 化合物Aは, MgとClからなる化合物であり, 塩化マグネシウムMgCl₂である。

1...③

問2 水素化合物

3種類の水素化合物の電子式から, 非金属元素A, D, Eの価電子の数は6, 4, 5と考えられる。



【ポイント】

電子殻と電子配置

原子核に近いものから順にK, L, M, N殻, ……といい, n 番目の電子殻に収容可能な電子の数は $2n^2$ 個である。

電子殻	K	L	M	N	…
n	1	2	3	4	…
最大電子数	2	8	18	32	…

最外電子殻(最外殻)に入っている電子を**最外殻電子**という。典型元素の原子の最外殻電子の数は, 族番号の一の位の数に等しい(ただし, Heは2個)。

電子親和力

原子が電子1個を取り入れて, 1価の陰イオンになるときに放出するエネルギー。電子親和力が高い原子ほど陰イオンになりやすい。同一周期では, ハロゲン(17族)の原子の値が最も大きい。

電子式

元素記号の周囲に最外殻電子を点(・)で表した化学式。

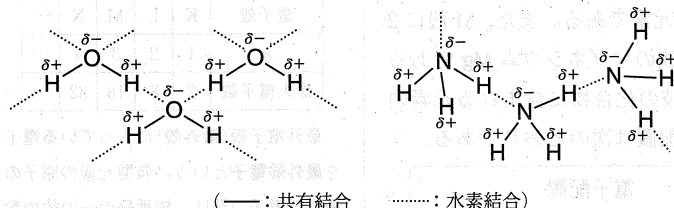
2原子間で共有されている電子対を**共有電子対**といい, 共有されていない電子対を**非共有電子対**という。

構造式

原子間の共有電子対を線(価標)で表した化学式。

a A, D, E が第2周期に属するとき、価電子の数から、A は16 族の酸素 O, D は14 族の炭素 C, E は15 族の窒素 N と判断できる。よって、水 H_2O , メタン CH_4 , アンモニア NH_3 の沸点を比較すればよい。

分子からなる物質の沸点は、分子間力が強いほど高くなる。 H_2O と NH_3 は分子間に水素結合を形成するのに対し、 CH_4 は水素結合を形成せず、分子間にはファンデルワールス力のみがはたらく。



H_2O , NH_3 の水素結合の様子(概略図)

水素結合はファンデルワールス力より強いので、 CH_4 の沸点が最も低い。また、常温・常圧で、 H_2O は液体、 NH_3 は気体として存在する。よって、沸点は、 $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$ である。

以上より、沸点の高い順に並べたものは、② $\text{H}_2\text{O} (\text{H}_2\text{O}) > \text{EH}_3 (\text{NH}_3) > \text{DH}_4 (\text{CH}_4)$ である。

(参考) 沸点は次のとおりである。

H_2O : 100°C , NH_3 : -33.4°C , CH_4 : -161°C

2...②

b A, D, E が第3周期に属するとき、価電子の数から、A は16 族の硫黄 S, D は14 族のケイ素 Si, E は15 族のリン P と判断でき、それぞれの水素化合物は、硫化水素 H_2S , 水素化ケイ素 SiH_4 (シランやモノシランとよばれる), リン化水素 PH_3 (ホスフィンとよばれる) である。

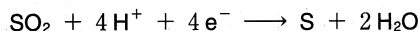
① 誤り。 H_2S は弱酸であり、水溶液中で次のようにわずかに電離するので、水溶液は弱酸性を示す。



② 正しい。S の酸化物には、二酸化硫黄 SO_2 や三酸化硫黄 SO_3 がある。このうち、 SO_2 は次のように還元剤としてはたらくことができる。



なお、 SO_2 は次のように酸化剤としてはたらくこともある。



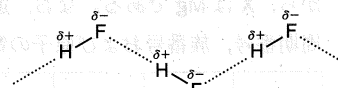
③ 正しい。Si の単体は、導体と絶縁体の中間の電気伝導性を示す半導体であり、集積回路(IC)や太陽電池に用いられる。

④ 正しい。Si の酸化物は、二酸化ケイ素 SiO_2 である。 SiO_2 の結晶は、1 個のケイ素原子 Si が4 個の酸素原子 O と共有結合してできる正四面体形の構造が繰り返され、多数の Si と O が共

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。ファンデルワールス力より強い。

例: フッ化水素 HF

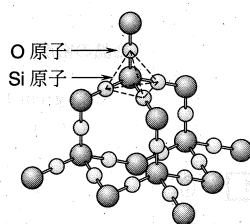


(——: 共有結合,: 水素結合)

ファンデルワールス力

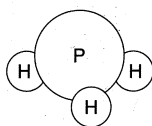
すべての分子間にはたらく引力。分子量が大きいほど、また、分子の極性が大きいほど強くなる。

有結合によってつながった共有結合結晶である。



SiO₂ の結晶構造の例

⑤ 正しい。PH₃ は、アンモニア NH₃ と同様に三角錐形の構造をとる。よって、3 個の P-H 結合の極性が打ち消されないの
で、PH₃ は極性分子である。



3 ... ①

問3 イオン結晶

a 最も近くにあるナトリウムイオン Na⁺ と塩化物イオン Cl⁻ の中心間距離を d (cm) とすると、図3のように、塩化ナトリウム NaCl の結晶の単位格子の一边の長さは $2d$ (cm) であり、単位格子の体積は、

$$(2d \text{ (cm)})^3 = 8d^3 \text{ (cm}^3\text{)}$$

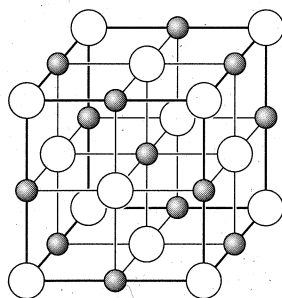


図2

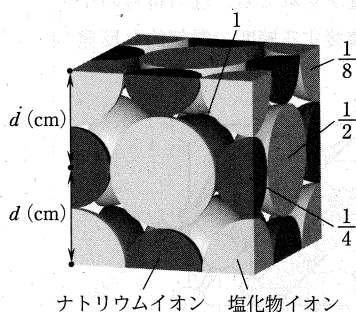


図3

単位格子中に Na⁺ は、各辺の中点に $\frac{1}{4}$ 個ずつ、立方体の中心に1個含まれ、Cl⁻ は、各頂点に $\frac{1}{8}$ 個ずつ、各面の中心に $\frac{1}{2}$ 個ずつ含まれる。したがって、単位格子中に含まれる Na⁺ と Cl⁻ の数は、

$$\text{Na}^+ (\bullet) \quad \frac{1}{4} \times 12 + 1 = 4$$

$$\text{Cl}^- (\circ) \quad \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$

よって、単位格子中に含まれる NaCl (モル質量 M (g/mol)) の物質量は $\frac{4}{N_A}$ (mol) であり、その質量は、

共有結合結晶 (共有結合の結晶)

原子が共有結合によって次々と結びついた結晶。(ダイヤモンド C, 黒鉛 C, ケイ素 Si, 二酸化ケイ素 SiO₂ など)

融点が高く非常に硬い。また、電気を導かない。(黒鉛は軟らかく、電気を導く。また、ケイ素は半導体である。)

イオン結晶

陽イオンと陰イオンがイオン結合で結びついた結晶。金属元素と非金属元素からなる化合物は、イオン結晶として存在する場合が多い。イオン結晶を構成する陽イオンと陰イオンについて、次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} & (\text{陽イオンの価数}) \times (\text{陽イオンの数}) \\ &= (\text{陰イオンの価数}) \times (\text{陰イオンの数}) \end{aligned}$$

単位格子

結晶中の粒子の空間的な配列構造を結晶格子といい、結晶格子の最小の繰り返し単位を単位格子という。

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。

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

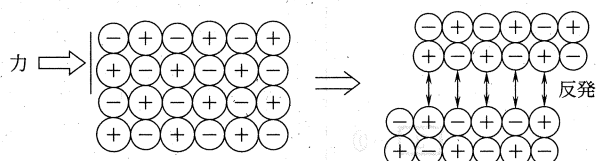
$$M \text{ (g/mol)} \times \frac{4}{N_A} \text{ (mol)} = \frac{4M}{N_A} \text{ (g)}$$

以上より、NaClの結晶の密度は、

$$\frac{\frac{4M}{N_A} \text{ (g)}}{8d^3 \text{ (cm}^3\text{)}} = \frac{M}{2d^3 N_A} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

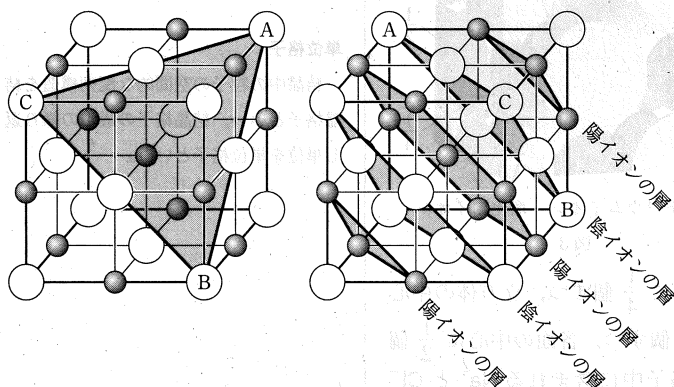
4 … ⑩

b イオン結合は結合力が強いので、イオン結晶は硬い。しかし、次図で模式的に示すように、強い力が加わることで、結晶中のイオンの配置がずれ、同じ符号の電荷をもつイオンどうしが接近すると互いに反発しあうため、特定の面に沿って割れる。このような現象を劈開^{へきかい}という。



この問題は、イオン結晶がどのような面に沿って割れやすいかを考察する内容である。

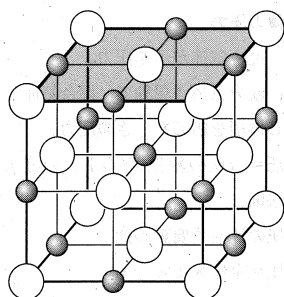
アの灰色部分に平行な面に着目すると、次の図に示すように、いずれの面にもそれぞれ同じ符号のイオンが配置しており、陽イオンの層と陰イオンの層が交互に並んでいる。よって、アの灰色部分に平行な面に沿ってイオンの配置がずれても、反対符号のイオンどうしが接近したままであり、隣接する層間で電気的な反発は生じないので、結晶は割れにくい。



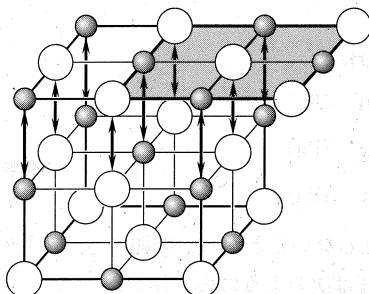
一方、イの灰色部分に平行な面に沿ってイオンの配置がずれると、同じ符号のイオンどうしが接近し、互いに反発しあうため、灰色部分の面に沿って結晶は割れやすい。

結晶の密度

$$\text{密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{単位格子の質量 (g)}}{\text{単位格子の体積 (cm}^3\text{)}}$$



同じ符号のイオンどうしが電気的に反発しあう



5 ... ④

第2問 気体, 溶液

問1 混合気体と反応の量的関係

a 操作Ⅱにおいて、コックを開くと、アセチレン(エチン) C_2H_2 および水素 H_2 が容器 A と容器 B 内に均一に分布するように拡散するので、容器 A と容器 B では、全圧および各気体の分圧は等しくなる。

操作Ⅰにおける容器 A 内の C_2H_2 の圧力を $P_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{I})}$ (Pa) とし、操作Ⅱにおける容器 A, B 内の C_2H_2 の分圧を $P_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{II})}$ (Pa) とする。操作Ⅰと操作Ⅱでは、容器内に存在する C_2H_2 の物質質量および温度が等しいので、ボイルの法則より、

$$P_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{I})} (\text{Pa}) \times 2.0 \text{ L} = P_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{II})} (\text{Pa}) \times (2.0 + 3.0) \text{ L}$$

$$\frac{P_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{II})}}{P_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{I})}} = \frac{2.0}{2.0 + 3.0} = 0.40 \text{ (倍)}$$

6 ... ②

b 操作Ⅱより、封入した C_2H_2 と H_2 からなる混合気体は、 $(27 + 273 =) 300 \text{ K}$ 、 $(2.0 + 3.0 =) 5.0 \text{ L}$ で $2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力を示す。よって、封入した C_2H_2 と H_2 の物質質量の合計を n (mol) とすると、理想気体の状態方程式より、

$$2.5 \times 10^5 \text{ Pa} \times 5.0 \text{ L}$$

$$= n \text{ (mol)} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}$$

$$n = 0.502 \text{ mol} \approx 0.50 \text{ mol}$$

7 ... ④

c 操作Ⅲにおいて、反応前の混合気体中の C_2H_2 と H_2 の分圧をそれぞれ x (Pa) ($= P_{\text{C}_2\text{H}_2(\text{II})}$ (Pa)), y (Pa) とすると、次式が成り立つ。

$$x \text{ (Pa)} + y \text{ (Pa)} = 2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(i)

気体の圧力, 体積, 絶対温度の関係

・物質質量 n : 一定

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

・物質質量 n , 温度 T : 一定

$$pV = \text{一定} \text{ (ボイルの法則)}$$

・物質質量 n , 圧力 p : 一定

$$\frac{V}{T} = \text{一定} \text{ (シャルルの法則)}$$

・物質質量 n , 体積 V : 一定

$$\frac{p}{T} = \text{一定}$$

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 : 物質質量,

T : 絶対温度, R : 気体定数

操作Ⅲの反応の前後では、体積および温度が一定であるから、気体の圧力は物質質量に比例する。したがって、反応の量的関係を圧力で考えることができる。また、便宜的に式(1)の反応→式(2)の反応の順に圧力の変化を追うこととする。反応後の容器内に C_2H_2 が存在しないことから、問題で与えられた式(1)の反応は完全に進行することがわかるので、式(1)の反応後の各気体の分圧は次のように表される。

	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4$		
反応前	x	y	0 (Pa)
変化量	$-x$	$-x$	$+x$ (Pa)
反応後	0	$y-x$	x (Pa)

また、反応後の容器内に H_2 が存在しないことから、問題で与えられた式(2)の反応後の各気体の分圧は次のように表される。

	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$		
反応前	x	$y-x$	0 (Pa)
変化量	$-(y-x)$	$-(y-x)$	$+(y-x)$ (Pa)
反応後	$2x-y$	0	$y-x$ (Pa)

したがって、反応後の容器内の圧力(C_2H_4 と C_2H_6 からなる混合気体の全圧)について、

$$(2x-y) \text{ (Pa)} + (y-x) \text{ (Pa)} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$x = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

式(i)より、

$$y = 2.5 \times 10^5 \text{ Pa} - 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

封入した C_2H_2 と H_2 の物質質量の比は、反応前の混合気体中の C_2H_2 と H_2 の分圧の比に等しいので、

$$\text{物質質量比}(\text{C}_2\text{H}_2 : \text{H}_2) = x : y = 1.0 \times 10^5 : 1.5 \times 10^5 = 2 : 3$$

(別解)

式(1)+式(2)より、アセチレン C_2H_2 と水素 H_2 からエタン C_2H_6 が生じる反応の化学反応式は次のように表される。



反応後の容器内にはエチレン(エテン) C_2H_4 とエタン C_2H_6 のみが存在したので、 C_2H_2 と H_2 は、式(1)および式(3)の反応によってすべて消費されたと考えることができる。



操作Ⅲにおいて、反応後の混合気体中の C_2H_4 と C_2H_6 の分圧をそれぞれ a (Pa)、 b (Pa)とすると、反応後の混合気体の全圧について、

$$a \text{ (Pa)} + b \text{ (Pa)} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (\text{ii})$$

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=物質質量の比

・分圧=全圧×モル分率

(モル分率 混合気体全体に対する成分気体の物質質量の割合)

化学反応式が表す量的関係

化学反応式中の係数の比は、反応物と生成物の変化する物質質量の比を表す。

(反応式中の係数の比)

$$= \left(\frac{\text{反応により変化する物質の物質質量の比}}{\text{物質の物質質量の比}} \right)$$

操作Ⅲの反応の前後では、体積および温度が一定であるから、各気体の圧力(分圧)は物質質量に比例する。したがって、操作Ⅲの反応前の混合気体中の C_2H_2 と H_2 の分圧は、 a 、 b を用いてそれぞれ次のように表すことができる。式(1)、式(3)の係数比に着目して、

$$\begin{aligned} (\text{反応前の } \text{C}_2\text{H}_2 \text{ の分圧}) &= (\text{反応後の } \text{C}_2\text{H}_4 \text{ の分圧}) \\ &\quad + (\text{反応後の } \text{C}_2\text{H}_6 \text{ の分圧}) \\ &= a + b \text{ (Pa)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{反応前の } \text{H}_2 \text{ の分圧}) &= (\text{反応後の } \text{C}_2\text{H}_4 \text{ の分圧}) \\ &\quad + (\text{反応後の } \text{C}_2\text{H}_6 \text{ の分圧}) \times 2 \\ &= a + 2b \text{ (Pa)} \end{aligned}$$

よって、反応前の混合気体の全圧について、

$$(a+b) \text{ (Pa)} + (a+2b) \text{ (Pa)} = 2.5 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (\text{iii})$$

式(ii)、式(iii)より、

$$a = 0.5 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad b = 0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

以上より、反応前の混合気体中の C_2H_2 の分圧は $(a+b) = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 H_2 の分圧は $(a+2b) = 1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ と求められる。

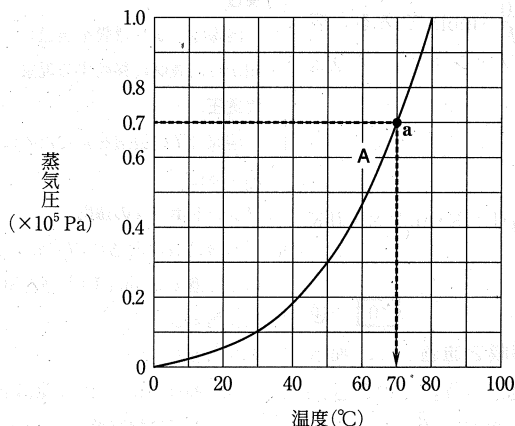
封入した C_2H_2 と H_2 の物質質量の比は、反応前の混合気体中の C_2H_2 と H_2 の分圧の比に等しいので、

$$\text{物質質量比}(\text{C}_2\text{H}_2 : \text{H}_2) = 1.0 \times 10^5 : 1.5 \times 10^5 = 2 : 3$$

8 … ④

問2 蒸気圧曲線、物質の状態

① 正しい。液体を加熱して温度を高くしていくと蒸気圧が大きくなり、蒸気圧が液面を押している外圧(外部からの圧力)と等しくなる温度に達すると、液体の内部からも蒸気が気泡となって発生する。この現象を沸騰といい、このときの温度を沸点という。蒸気圧曲線より、Aの蒸気圧が $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ になるのは 70°C である(下図の点a)。したがって、 $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ におけるAの沸点は 70°C である。



② 正しい。蒸気の温度を低くしていくと、蒸気の圧力がその蒸気圧と等しくなる温度で凝縮が起こる。したがって、容器内の

気液平衡と蒸気圧

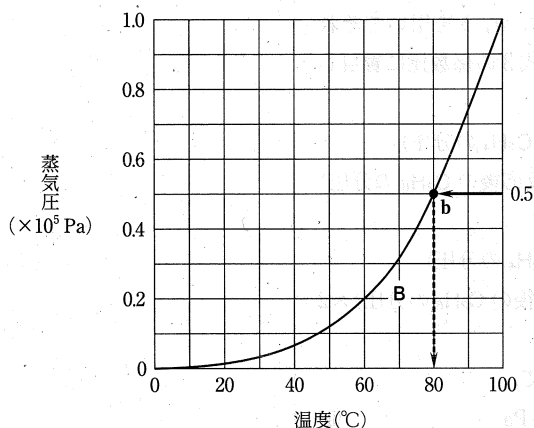
密閉容器に液体を入れて放置すると、液体の表面から蒸発が起こり、やがて、単位時間あたりに蒸発する分子の数と凝縮する分子の数が等しくなり、見かけ上、蒸発も凝縮も起こっていない状態になる。これを気液平衡(蒸発平衡)といい、そのときの蒸気が示す圧力を蒸気圧(飽和蒸気圧)という。

温度が一定のとき、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。

沸点

蒸気圧が外圧(標準では $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)と等しくなる温度。

圧力を $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ に保って温度を下げていくと、B は蒸気圧が $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である 80°C で凝縮する(下図の点 b)。



③ 誤り。A, B はいずれも気液平衡の状態にあるので、その気体の圧力は蒸気圧と等しい。蒸気圧曲線より、 50°C における A の蒸気圧は $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、B の蒸気圧は $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。体積および温度が等しい条件では、気体の圧力と物質量は比例関係にあるので、気体で存在する物質量は A の方が B よりも大きい。

④ 正しい。分子からなる物質では、分子間力が強い物質ほど蒸発しにくいので、同じ温度での蒸気圧は低くなり、同じ圧力のもとでの沸点は高くなる。蒸気圧曲線より、同じ温度での蒸気圧は B の方が A よりも低く、同じ圧力のもとでの沸点は B の方が A よりも高い。よって、B の分子間力は A の分子間力よりも強い。

9 … ③

問3 浸透圧

a 問題で与えられた図3、イの状態における水溶液の浸透圧は、ピストンを用いて水溶液側に加えた圧力に等しく、 $1.2 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。また、X のモル質量を $M \text{ (g/mol)}$ とすると、水溶液中に含まれる X の物質量は $\frac{0.40 \text{ g}}{M \text{ (g/mol)}} = \frac{0.40}{M} \text{ (mol)}$ である。溶液の温度は $(27 + 273 =) 300 \text{ K}$ であるから、ファンツホッフの法則より、

$$\begin{aligned} 1.2 \times 10^3 \text{ Pa} \times \frac{50}{1000} \text{ L} \\ = \frac{0.40}{M} \text{ (mol)} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K} \\ M = 1.66 \times 10^4 \text{ g/mol} \approx 1.7 \times 10^4 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

10 … ④

b ピストンを取り外すと、水分子は半透膜を通過して、純水側から水溶液側へ移動する。この現象を浸透という。このとき、純水側の液面が $\frac{h}{2} \text{ (cm)}$ 降下し、水溶液側の液面が $\frac{h}{2} \text{ (cm)}$ 上昇すると、水溶液の液面は純水の液面より $h \text{ (cm)}$ 高くなる。した

半透膜

溶液中のある物質は通すが、他の物質は通さない性質をもつ膜。

浸透

溶媒分子が半透膜を通過して、純溶媒側から溶液側に移動する現象。

浸透圧

溶媒分子の浸透を防ぐために溶液側に加える圧力。

ファンツホッフの法則

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

$$\Pi = cRT$$

($R \text{ (Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}))$) : 気体定数

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

$$\Pi V = nRT$$

がって、図 i に示すように、問題で与えられた図 3, ウの状態における水溶液側の液面は、問題で与えられた図 3, ア・イの状態に比べて $\frac{h}{2}$ (cm) 高い。

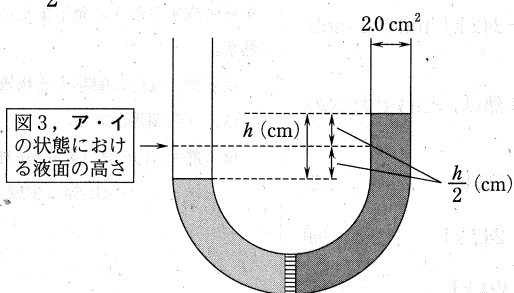


図 i

よって、図 3, ウの状態における水溶液の体積は、

$$50 \text{ mL} + 2.0 \text{ cm}^2 \times \frac{h}{2} \text{ (cm)} = 50 + h \text{ (mL)}$$

高さ 1.0 cm の水溶液柱がおよぼす圧力は $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ なので、高さ h (cm) の水溶液柱がおよぼす圧力は $1.0 \times 10^2 \times h$ (Pa) と表される。図 3, ウの状態における水溶液の浸透圧は、高さ h (cm) の水溶液柱がおよぼす圧力に等しく、 $1.0 \times 10^2 \times h$ (Pa) である。

ファントホッフの法則 ($\Pi V = nRT$) より、溶質粒子の物質質量および水溶液の温度が等しいとき、水溶液の浸透圧と水溶液の体積の積は一定 ($\Pi V = k$) になる。よって、図 3, イの状態と図 3, ウの状態での水溶液の浸透圧 (Π_i, Π_u とする) と体積 (V_i, V_u とする) について、 $\Pi_i V_i = \Pi_u V_u$ の関係が成り立つので、

$$1.2 \times 10^3 \text{ Pa} \times 50 \text{ mL} = 1.0 \times 10^2 \times h \text{ (Pa)} \times (50 + h) \text{ (mL)}$$

$$600 = h(50 + h)$$

$$h^2 + 50h - 600 = 0$$

$$(h - 10)(h + 60) = 0$$

$h > 0$ より、

$$h = 10 \text{ cm}$$

11 ... ②

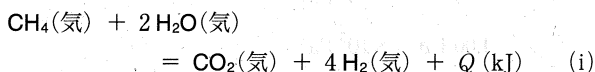
第3問 化学反応と熱、反応速度、化学平衡

問1 化学反応と熱

式(1)で表される水蒸気改質反応と、式(2)で表される水性ガスシフト反応を組み合わせた、メタン CH_4 と水蒸気 H_2O から水素 H_2 を製造する全体の反応は、式(1)+式(2)より、次式で表される。



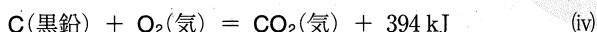
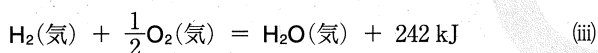
この反応の反応熱を Q (kJ) とすると、その熱化学方程式は式(i)で表される。



(反応熱) = (生成物の生成熱の総和) - (反応物の生成熱の総和)
 から、 Q の値を求めることができる。

$$Q = 394 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} - (75 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} + 242 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol}) = -165 \text{ kJ}$$

なお、 CH_4 (気)、 H_2O (気)、 CO_2 (気)の生成熱は、それぞれ次の熱化学方程式で表される。



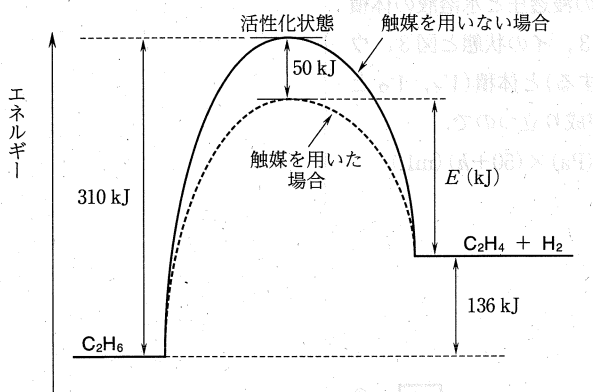
式(i) = 式(ii) - 式(iii) $\times 2$ + 式(iv) から、

$$Q = -75 \text{ kJ} - 242 \text{ kJ} \times 2 + 394 \text{ kJ} = -165 \text{ kJ}$$

12 ... ③

問2 反応速度、化学平衡

a 触媒を用いた場合の逆反応の活性化エネルギーを E (kJ) とすると、触媒を用いた場合および触媒を用いない場合のエネルギーの関係は、次の図で表される。ここで、正反応は吸熱反応なので、反応物(C_2H_6)のエネルギーより生成物($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$)のエネルギーの方が大きいことに留意する必要がある。

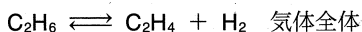


図より、

$$E = 310 \text{ kJ} - 50 \text{ kJ} - 136 \text{ kJ} = 124 \text{ kJ}$$

13 ... ①

b 反応の前後で温度と体積が一定なので、気体の圧力と物質量は比例する。したがって、反応の量的関係を気体の圧力で考えることができる。減少した C_2H_6 の分圧を p ($\times 10^5 \text{ Pa}$) とすると、



はじめ 1.00 0 0 1.00 ($\times 10^5 \text{ Pa}$)

変化量 $-p$ $+p$ $+p$ $+p$ ($\times 10^5 \text{ Pa}$)

平衡状態 $1.00 - p$ p p $1.00 + p$ ($\times 10^5 \text{ Pa}$)

平衡状態での全圧が $1.20 \times 10^5 \text{ Pa}$ なので、

生成熱

化合物 1 mol が成分元素の単体 (25 $^{\circ}\text{C}$, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で最も安定な同素体) から生成するときに発生または吸収する熱量。

反応熱と反応に関与する物質の生成熱には、次の関係がある。

$$\text{反応熱} = (\text{生成物の生成熱の総和}) - (\text{反応物の生成熱の総和})$$

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。

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。

化学平衡

可逆反応において、正反応と逆反応の反応速度が等しくなり、見かけ上反応が止まった状態を化学平衡の状態(平衡状態)という。

$$(1.00 + p) \times 10^5 \text{ Pa} = 1.20 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p = 0.20 (\times 10^5 \text{ Pa})$$

平衡状態での各気体の分圧は、

$$P_{\text{C}_2\text{H}_6} = (1.00 - 0.20) \times 10^5 \text{ Pa} = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_4} = P_{\text{H}_2} = 0.20 \times 10^5 \text{ Pa} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

圧平衡定数 K_p は、

$$K_p = \frac{2.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}}{8.0 \times 10^4 \text{ Pa}} = 5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$$

14 … ③

c ア 触媒を加えると、正反応および逆反応の反応速度はいずれも大きくなるが、平衡の移動は起こらない。したがって、エチレン(エテン) C_2H_4 の生成量は変化しない。

イ 圧縮して全圧を増加させると、気体分子の総数(総物質質量)が減少する逆反応の方向(左)に平衡が移動する。したがって、エチレンの生成量は減少する。

ウ 温度を高くすると、吸熱反応である正反応の方向(右)に平衡が移動する。したがって、エチレンの生成量は増加する。

エ 水素を外部に除くと、水素の濃度減少の影響を緩和する方向、すなわち水素が増加する正反応の方向(右)に平衡が移動する。したがって、エチレンの生成量は増加する。

以上から、エチレンの生成量が増加する操作は、③(ウ、エ)である。

15 … ⑥

問3 溶解平衡と溶解度積

a 表2より、pH2と3では $[\text{M}^{n+}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ なので、水酸化物の沈殿は生じていない。pHの値が4およびそれより大きい場合、 $[\text{M}^{n+}]$ が減少しているので水酸化物の沈殿が生じ、溶解平衡の状態にあると判断できる。

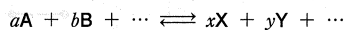
溶液の体積は変化しないものとするので、 M^{n+} の99.9%が水酸化物 $\text{M}(\text{OH})_n$ として沈殿したとき、溶液中に残存する M^{n+} のモル濃度は、

$$[\text{M}^{n+}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{100 - 99.9}{100} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\log_{10}[\text{M}^{n+}] = \log_{10}(1.0 \times 10^{-5}) = -5$$

表2のpHと $\log_{10}[\text{M}^{n+}]$ の値をプロットすると、このグラフから $\log_{10}[\text{M}^{n+}] = -5$ のときのpHの値は4.7と読み取れる。

化学平衡の法則



の可逆反応において、平衡定数 K は次の式で表される。

$$K = \frac{[\text{X}]^x [\text{Y}]^y \cdots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \cdots}$$

([] : 平衡状態における各物質のモル濃度)

平衡定数は、温度が一定であれば濃度や圧力が異なっても一定の値である。なお、気体の反応では、モル濃度の代わりに、各成分気体の分圧から求めた圧平衡定数 K_p も用いられる。

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。

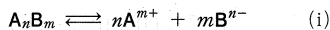
- ・温度を上げると、吸熱反応の方向に平衡は移動する。
- ・圧力を高くすると、気体分子の総数(総物質質量)が減少する方向に平衡は移動する。
- ・物質の濃度を増加させると、その物質が反応して減少する方向に平衡は移動する。

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。

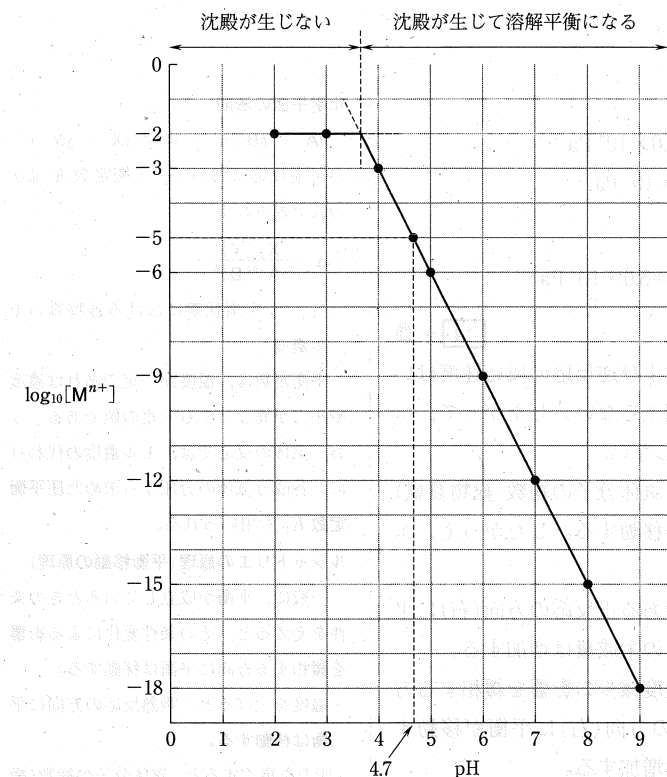
溶解度積

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。



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

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。



なお、沈殿が生じて溶解平衡にある範囲内で、pH が 1 増加すると $\log_{10}[M^{n+}]$ の値が 3 減少していることから、 $\log_{10}[M^{n+}]$ の値が -3 から -5 に 2 減少すると pH の値は $\frac{2}{3}$ 増加するので、このときの pH の値は、 $4 + \frac{2}{3} = 4.66 \div 4.7$ と求められる。

16…②

b 溶解平衡のとき、 $[M^{n+}][OH^-]^n (=K_{sp})$ の値は一定なので、pH 4 以上の 2 点のデータから n の値は求められる。

例えば、pH 4 のとき、

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

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

$$[M^{n+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

pH 5 のとき、

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

$$[M^{n+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

(水のイオン積は $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$)

以上から、

$$[M^{n+}][OH^-]^n$$

$$= 1.0 \times 10^{-3} \times (1.0 \times 10^{-10})^n = 1.0 \times 10^{-6} \times (1.0 \times 10^{-9})^n$$

$$\frac{1.0 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-6}} = \left(\frac{1.0 \times 10^{-9}}{1.0 \times 10^{-10}} \right)^n$$

$$n = 3$$

なお、水酸化物の化学式は $M(OH)_3$ となり、溶解度積の値は、

$$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times (1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L})^3 \\ = 1.0 \times 10^{-33} \text{ (mol/L)}^4$$

と算出される。溶解度積の値が同じ程度の水酸化物としては水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ がある。

また、溶解度積 $K_{sp} = [M^{n+}][OH^-]^n$ の対数をとると、

$$\log_{10} K_{sp} = \log_{10} [M^{n+}] + n \log_{10} [OH^-] \quad (i)$$

水のイオン積 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ の対数をとると、

$$\log_{10} K_w = \log_{10} [H^+] + \log_{10} [OH^-] = -14$$

$$\log_{10} [OH^-] = -\log_{10} [H^+] - 14 = \text{pH} - 14 \quad (ii)$$

式(ii)を式(i)に代入すると、

$$\log_{10} K_{sp} = \log_{10} [M^{n+}] + n(\text{pH} - 14)$$

$$\log_{10} [M^{n+}] = -n \text{pH} + 14n + \log_{10} K_{sp} \quad (iii)$$

a で示した図より、式(iii)のグラフの傾きが -3 であることから、 $n=3$ と決まる。

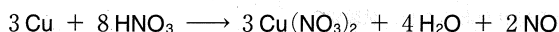
$$\log_{10} [M^{n+}] = -3 \text{pH} + 9$$

17 ... ③

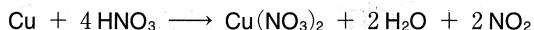
第4問 無機物質

問1 窒素、リン、カリウムの単体および化合物

a ① 正しい。一酸化窒素 NO は、水に溶けにくい無色の気体である。銅 Cu に希硝酸を加えると発生し、水に溶けにくいので水上置換で捕集する。



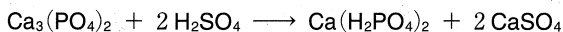
② 誤り。 Cu に濃硝酸を加えると、二酸化窒素 NO_2 が発生する。 H_2 は Cu よりイオン化傾向が大きいので、 H_2 は発生しない。



③ 正しい。十酸化四リン P_4O_{10} に水を加えて加熱すると、リン酸 H_3PO_4 が生じる。



④ 正しい。リン酸カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$ と硫酸 H_2SO_4 を1:2の物質質量比で次式のように反応させると、水に可溶性リン酸二水素カルシウム $Ca(H_2PO_4)_2$ と水に難溶性硫酸カルシウム $CaSO_4$ の混合物が得られる。

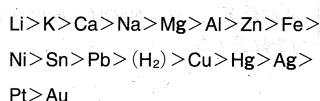


この混合物は過リン酸石灰とよばれ、肥料に用いられる。なお、窒素 N 、リン P 、カリウム K は肥料の三要素とよばれる。これらの元素は、根から水溶液中に含まれるイオンの形で植物に吸収され、植物の生育に伴って土壤中で不足しがちになるので、肥料として補われる。

⑤ 正しい。カリウム K は、空气中で酸素 O_2 によって酸化さ

金属のイオン化傾向

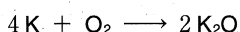
金属の単体が水(水溶液)中で電子を放出し、陽イオンになろうとする性質。イオン化傾向が大きい金属の単体は水中で電子を放出してイオンになりやすい。



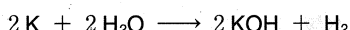
金属と酸の反応

- ・イオン化傾向が H_2 より大きい金属…塩酸や希硫酸と反応し、 H_2 を発生する。ただし、 Pb は、表面に水に難溶性 $PbCl_2$ や $PbSO_4$ の被膜を生じるため、塩酸や希硫酸にほとんど溶けない。
- ・ Cu 、 Hg 、 Ag …塩酸や希硫酸と反応しないが、硝酸や熱濃硫酸とは反応し、希硝酸では NO 、濃硝酸では NO_2 、熱濃硫酸では SO_2 が発生する。
- ・ Pt 、 Au …王水(濃硝酸と濃塩酸の体積比1:3の混合物)と反応する。

れて酸化カリウム K_2O を生じ、金属光沢を失う。



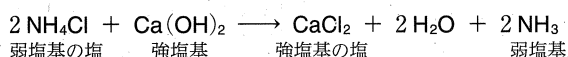
また、水 H_2O とも反応する。



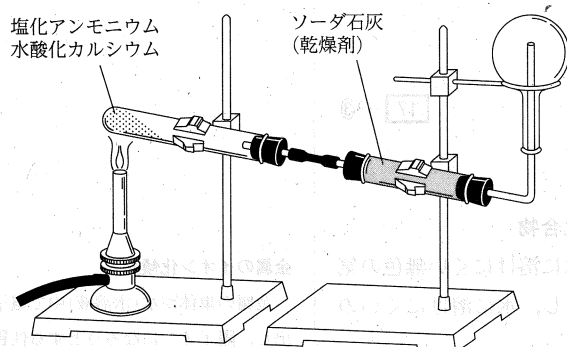
このように、アルカリ金属の単体は、空気中の酸素とも水とも反応するので、灯油(石油)中に保存する。

18 … ②

b 弱塩基の塩である塩化アンモニウム NH_4Cl と強塩基である水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$ の混合物を加熱すると、弱塩基であるアンモニア NH_3 が発生する。よって、物質 X は $Ca(OH)_2$ である。



NH_3 は水によく溶け、空気より軽いので、上方置換で捕集する。



生成した水が加熱部に流れると試験管が割れる恐れがあるため、試験管の口を少し下げる。また、乾燥した NH_3 を得るには、乾燥剤のソーダ石灰(水酸化ナトリウム $NaOH$ と酸化カルシウム CaO の混合物)の中を通し、水分を除去する。

19 … ①

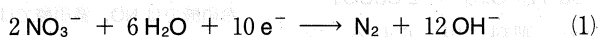
c はじめの硝酸イオン NO_3^- (式量 62) 248 g の物質量は、

$$\frac{248 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}} = 4.0 \text{ mol}$$

NO_3^- 1 mol 中に窒素原子 N は 1 mol 含まれるので、はじめの NO_3^- 中に含まれる N (原子量 14) は 4.0 mol であり、その質量は、

$$14 \text{ g/mol} \times 4.0 \text{ mol} = 56 \text{ g}$$

式(1)により、 NO_3^- 2 mol が還元されると窒素 N_2 が 1 mol 発生する。



NO_3^- がすべて反応したとき放出される N_2 の物質量は、

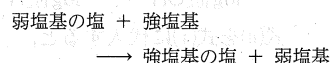
$$4.0 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 2.0 \text{ mol}$$

その 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (標準状態)における体積は、

$$22.4 \text{ L/mol} \times 2.0 \text{ mol} = 44.8 \text{ L}$$

弱塩基の遊離

弱塩基の塩と強塩基を反応させると、弱塩基が遊離する。このような反応を弱塩基の遊離という。



気体の捕集法

水上置換 水に溶けにくい気体 (H_2 、

O_2 、 NO など)の捕集に用いる。

下方置換 水に溶け、空気より重い気体 (HCl 、 NO_2 、 SO_2 など)の捕集に用いる。

上方置換 水に溶け、空気より軽い気体 (NH_3)の捕集に用いる。

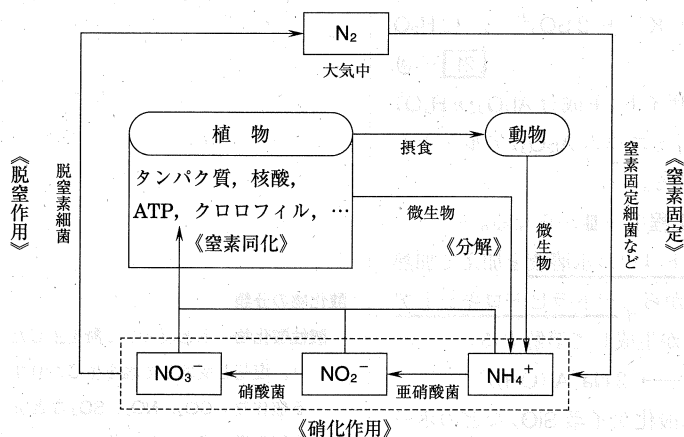
モル体積

物質 1 mol の体積。 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (標準状態)の気体のモル体積は、気体の種類によらず 22.4 L/mol である。

$$\text{物質量 (mol)} = \frac{\text{体積 (L)}}{\text{モル体積 (L/mol)}}$$

NO_3^- 中の N の質量の減少量と発生する N_2 の体積は比例するので、グラフは直線になる。以上より、グラフは(56 g, 0 L)と(0 g, 44.8 L)の2点を通る直線になり、②が正しい。

(参考)



微生物の中には大気中の窒素 N_2 をアンモニア NH_3 やアンモニウムイオン NH_4^+ に変化させるものがある(生物学的窒素固定)。また、ハーバー・ボッシュ法によって工業的に製造されたアンモニア(工業的窒素固定)を原料とした窒素肥料も、植物に対する窒素の供給源の一つである。アンモニウムイオンが直接植物に吸収されるか、微生物のはたらきで亜硝酸イオン NO_2^- や硝酸イオン NO_3^- に酸化され(硝化作用)、植物に吸収される。また、硝酸イオンの一部は微生物のはたらきで窒素分子に戻り、大気中に放出される(脱窒作用)。このように、窒素はそのかたちを変えながら、生態系内を循環している。これを窒素循環という。

20...②

問2 アルミニウム

a ① 正しい。アルミニウム Al は、空気中に放置したり、濃硝酸に入れたりすると、表面に緻密な酸化アルミニウム Al_2O_3 の被膜を生じ、内部が保護された不動態になる。この性質を応用し、電気分解によって Al の表面に人工的に厚い酸化被膜をつけた製品をアルマイトという。

② 正しい。ジュラルミンは、 Al と少量の銅 Cu やマグネシウム Mg などとの合金で、機械的に強く軽量なので、航空機の機体やアタッシェケースなどに用いられる。

③ 正しい。酸化アルミニウム Al_2O_3 はルビー(赤色)やサファイア(青色など)の主成分であり、これらはきわめて硬い。なお、ルビーには微量のクロム Cr が、サファイアには微量の鉄 Fe やチタン Ti が含まれる。

④ 誤り。ミョウバン(硫酸カリウムアルミニウム十二水和物) $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ は、硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と硫酸カリウム K_2SO_4 の混合水溶液を濃縮したり冷却したりすると得られ、正八面体の無色透明な結晶である。ミョウバンのように2種類以

不動態

Al , Fe , Ni は濃硝酸に溶けない。これは、金属表面に緻密な酸化被膜が形成され、内部が保護されるからである。このような状態を不動態という。

合金

金属を融解し、他の元素を添加して凝固させたもの。

ジュラルミン($\text{Al}-\text{Cu}-\text{Mg}-\text{Mn}$)

軽くて強い。航空機の機体。

ステンレス鋼($\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Ni}$)

さびにくい。台所用品、工具。

黄銅(真ちゅう)($\text{Cu}-\text{Zn}$)

加工しやすく美しい。楽器、硬貨。

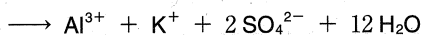
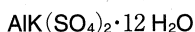
青銅(ブロンズ)($\text{Cu}-\text{Sn}$)

硬くて美しい。美術工芸品、硬貨。

ニクロム($\text{Ni}-\text{Cr}$)

電気抵抗が大きい。電熱線。

上の塩が一定の比で結合した形式で表され、それぞれの成分イオンがそのまま存在する塩を複塩という。複塩を水に溶かすと、それぞれの成分イオンに電離する。

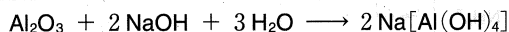


21 …④

b アルミニウム Al は、ボーキサイト(主成分 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)を精製して得られる純粋な酸化アルミニウム Al_2O_3 (アルミナとよばれる)を溶融塩電解して製造される。

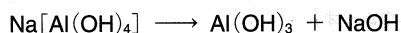
Al_2O_3 を得るバイヤー法は、次の工程 I ~ III からなる。

工程 I ボーキサイトに 水酸化ナトリウム水溶液 を加えて加熱すると、両性酸化物である Al_2O_3 から テトラヒドロキシドアルミン酸ナトリウム $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ が生成して溶解する。

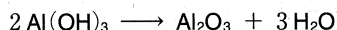


このとき、酸化鉄(III) Fe_2O_3 や二酸化ケイ素 SiO_2 などのボーキサイト中の不純物は、沈殿として除かれる。

工程 II $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 水溶液を希釈すると、水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿が生じる。



工程 III $\text{Al}(\text{OH})_3$ をろ別し、約 1000°C に加熱すると Al_2O_3 が得られる。

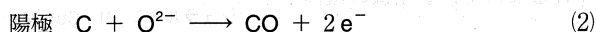


ホール・エルー法は、次の工程 IV からなる。

工程 IV 氷晶石 Na_3AlF_6 を約 1000°C で融解し、そこに Al_2O_3 を溶解させ、陽極・陰極ともに炭素 C 電極を用いて溶融塩電解を行う。このとき、氷晶石を用いることで、融点が 2000°C 以上と高い Al_2O_3 を、本来の融点より低い温度で液体状態にすることができる。

22 …②

c Al_2O_3 の溶融塩電解において陰極および陽極で起こる反応は、次の電子 e^- を含むイオン反応式で表される。



陰極ではアルミニウムイオン Al^{3+} が還元され、Al が生成する。生成した Al は融解した状態で炉底にたまるので、分離することができる。陽極では電極の炭素 C が酸化物イオン O^{2-} と反応して酸化され、一酸化炭素 CO や二酸化炭素 CO_2 が発生する。

酸化物の分類

酸性酸化物 水と反応して酸を生じたり、塩基と反応して塩を生じたりする酸化物。 CO_2 , NO_2 , SO_2 など非金属元素の多くの酸化物。

塩基性酸化物 水と反応して塩基を生じたり、酸と反応して塩を生じたりする酸化物。 Na_2O , CaO , CuO など金属元素の多くの酸化物。

両性酸化物 酸とも強塩基とも反応する酸化物。 Al_2O_3 , ZnO など。

電気分解

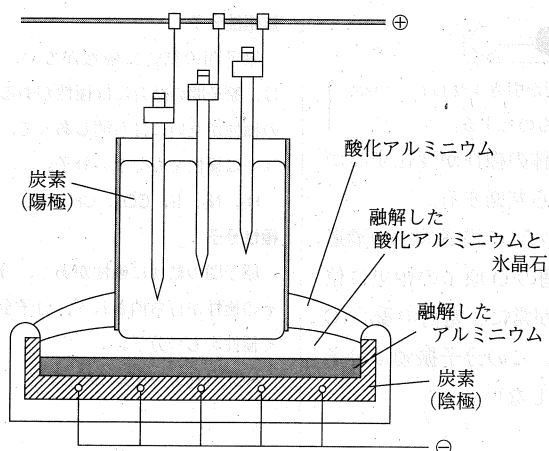
電解質の水溶液や融解液に電極を入れ、直流電流を流して酸化還元反応を起こさせること。

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。

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。

溶融塩電解

塩などの固体を融解させた状態で電気分解すること。水溶液の電気分解では得ることができないイオン化傾向の大きい金属の単体を得ることができる。



陰極で得られたアルミニウム Al(式量 27) 63 kg の物質量は、

$$\frac{63 \times 10^3 \text{ g}}{27 \text{ g/mol}} = \frac{7.0}{3} \times 10^3 \text{ mol}$$

式(1)より、回路を流れた電子 e^- の物質量は、

$$\frac{7.0}{3} \times 10^3 \text{ mol} \times 3 = 7.0 \times 10^3 \text{ mol}$$

陽極で発生した一酸化炭素 CO の物質量を x (mol)、二酸化炭素 CO_2 の物質量を y (mol) とすると、式(2)、式(3)より、回路を流れた電子 e^- の物質量について次式が成り立つ。

$$2x \text{ (mol)} + 4y \text{ (mol)} = 7.0 \times 10^3 \text{ mol} \quad (4)$$

また、陽極で消費された炭素 C(式量 12) 24 kg の物質量について、

$$x \text{ (mol)} + y \text{ (mol)} = \frac{24 \times 10^3 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 2.0 \times 10^3 \text{ mol} \quad (5)$$

式(4)、式(5)より、

$$x = 0.50 \times 10^3 \text{ mol}, y = 1.5 \times 10^3 \text{ mol}$$

よって、発生した CO と CO_2 の物質量比は、

$$\begin{aligned} \text{物質量比 (CO : CO}_2\text{)} &= 0.50 \times 10^3 \text{ mol} : 1.5 \times 10^3 \text{ mol} \\ &= 1 : 3 \end{aligned}$$

23...⑤

第5問 二酸化炭素に関する総合問題

問1 分子の極性

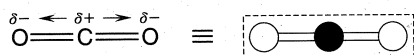
二酸化炭素 CO_2 分子では、電気陰性度が炭素原子 C より酸素原子 O の方が大きいことから、C 原子がわずかに正電荷 (δ^+) を帯び、O 原子がわずかに負電荷 (δ^-) を帯びている。分子全体としての極性の有無は、分子中の結合の極性と分子の形で決まる。 CO_2 分子は、分子振動していない通常の状態では、C 原子が2個の O 原子の中央に位置する対称的な直線形の構造であり、分子内の負電荷の重心が正電荷の重心 (=C 原子の中心) と一致するので、分子全体で電荷の偏りがなく、無極性分子である。

電気陰性度

原子が共有電子対を引きつける強さを数値で表したものの。電気陰性度の大きい原子ほど共有電子対を強く引きつける。おもな非金属元素の電気陰性度の大きさは、 $\text{F} > \text{O} > \text{Cl} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$ の順である。

結合の極性

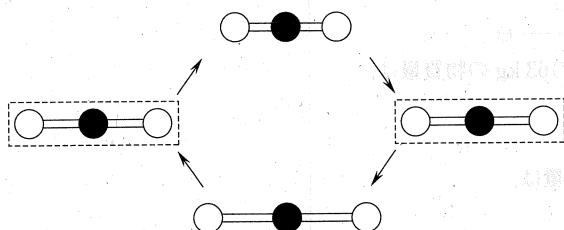
異種の原子間の共有電子対が電気陰性度の大きい原子の方に引きよせられるため、結合している原子間に電荷の偏りがあること。



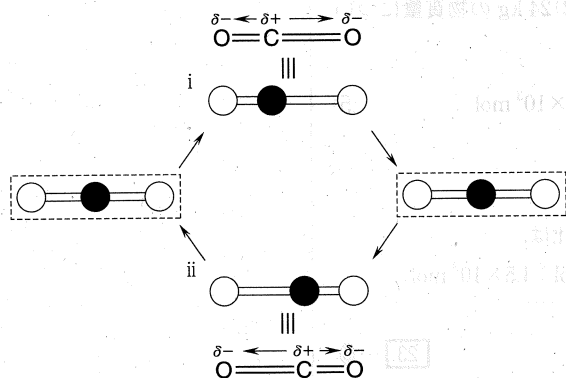
〔→ は結合の極性を表し、この方向に共有電子対が引きよせられている。〕
〔--- の分子模型は CO₂ 分子の通常の状態を表すものとする。〕

この問題では、分子振動によって分子全体の極性が変化するかどうかを、正電荷の重心と負電荷の重心から判断する。

a で示された分子振動(対称伸縮振動という)の模式図中の構造は、すべて直線形でいずれも C 原子が 2 個の O 原子の中央に位置する構造なので、分子内の負電荷の重心が常に正電荷の重心(C 原子の中心)と一致している。したがって、この分子振動は分子全体の極性の変化を伴わず、赤外線を吸収しない。



b で示された分子振動(非対称伸縮振動という)の模式図中の構造のうち、C 原子の中心(正電荷の重心)が 2 個の O 原子の中央(負電荷の重心)から外れた位置にある i と ii の構造は、分子全体で電荷に偏りがあり極性をもつ。したがって、この分子振動は分子全体の極性の変化を伴うため、赤外線を吸収する。



なお、ii の構造の CO₂ 分子の極性の向き(正電荷の重心から負電荷の重心への向き)は、次の図の ← の向きになる。



c で示された分子振動(変角振動という)の模式図中の構造のうち、O=C=O の結合角が 180° ではない構造 iii と iv は、C 原子の中心(正電荷の重心)が 2 個の O 原子の中央(負電荷の重心)から外れた位置にあるので、分子全体で電荷の偏りがあり極性をもつ。したがって、この分子振動は分子全体の極性の変化を伴うため、赤外線を吸収する。

無極性分子

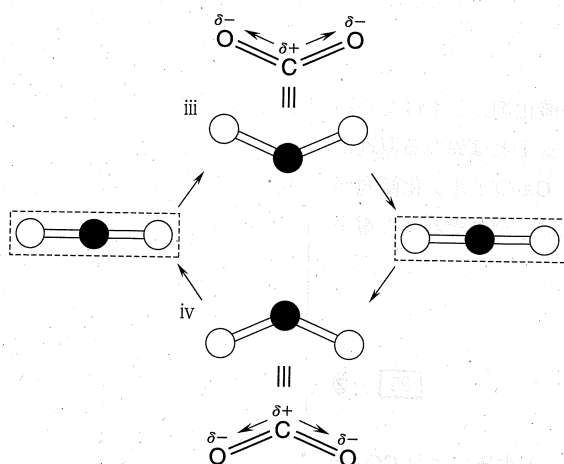
原子間の結合に極性がない、あるいは、原子間の結合には極性があるが、その極性が互いに打ち消しあって、分子全体では極性をもたない分子。

H₂, N₂, I₂, CO₂, CH₄ など

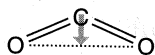
極性分子

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, H₂O, H₂S, NH₃ など



なお、ivの構造のCO₂分子の極性の向き(正電荷の重心から負電荷の重心への向き)は、次の図の↓の向きになる。

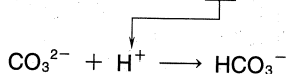
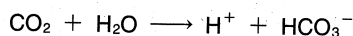


以上より、赤外線が吸収される分子振動を選択したものは⑥(bとc)である。

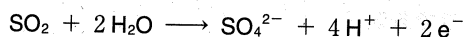
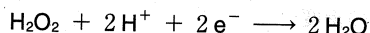
24 … ⑥

問2 酸の強弱が関係する反応

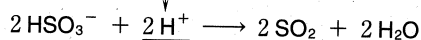
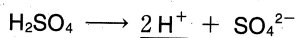
問題文中の式(1)の反応は、H₂CO₃(CO₂+H₂O)の方がHCO₃⁻より酸として強い(H⁺を放出しやすい)ので、次に示すようにH₂CO₃(CO₂+H₂O)の電離によって生じたH⁺がCO₃²⁻に与えられ、HCO₃⁻が遊離するために進行する。



① 過酸化水素H₂O₂が酸化剤、二酸化硫黄SO₂が還元剤としてはたらいっている酸化還元反応である。したがって、式(1)とは異なる原理によって進行する反応である。H₂O₂とSO₂の変化は、それぞれ次の電子e⁻を含むイオン反応式で表される。



② 強酸である硫酸H₂SO₄が電離して生じたH⁺をHSO₃⁻が受け取り、弱酸である亜硫酸H₂SO₃(SO₂+H₂O)が遊離しており、式(1)と同様の原理によって進行する反応である。



③ 強酸であるH₂SO₄が生成していることから、式(1)とは異なる原理によって進行することがわかる。この反応は、硫化銅(Ⅱ)CuSが水に溶けにくい塩であるため、水溶液中からCuSが

酸の強弱と反応の進行

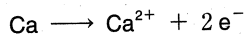
HXの方がHYより酸として強い場合、次の方向に反応は進行しやすく、逆の方向には反応が進行しにくい。



析出することで進行する。



④ カルシウム Ca が還元剤，水 H_2O が酸化剤としてはたらい
ている酸化還元反応である。したがって，式(1)とは異なる原理に
よって進行する反応である。この反応は，Ca のイオン化傾向が
大きいために進行する。Ca と H_2O の変化は，それぞれ次の電子
 e^- を含むイオン反応式で表される。



25 ... ②

問3 物質の状態

CO_2 の液体を海底に貯留するためには，(i)水圧により CO_2 が
液体になること，(ii)海水の密度より CO_2 (液体)の密度が大きいこ
との二つの条件をとともに満たしている必要がある。

(i)に関して，図2より， 1°C において CO_2 が液体で存在する圧
力の最小値は， $3 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 4 \times 10^6 \text{ Pa}$ の間である。なお，圧力が
 $3 \times 10^8 \text{ Pa}$ を超えると， CO_2 は固体となる。

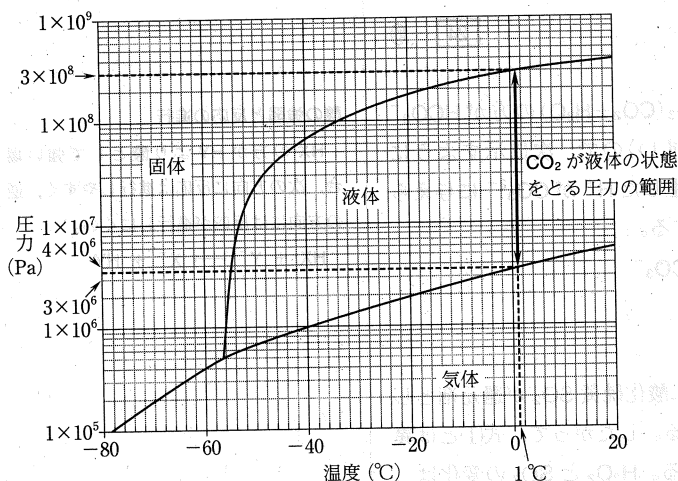


図2 CO_2 の状態図

(ii)に関して，図3より， 1°C において CO_2 の密度が海水の密度
を上回るのは，圧力が $2.45 \times 10^7 \text{ Pa}$ より大きいときである。

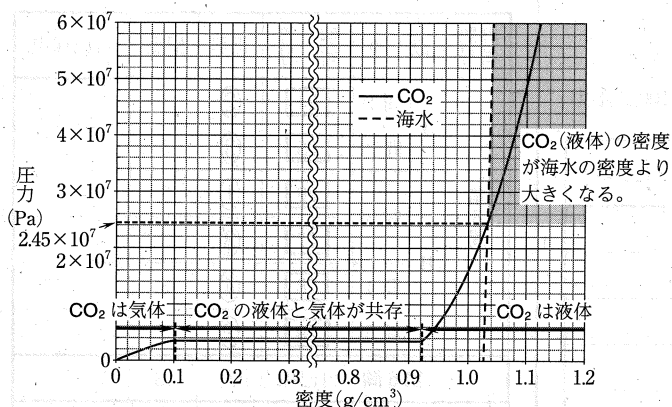


図3 1℃における海水およびCO₂の密度と圧力の関係

よって、(i)と(ii)の条件を満たす圧力の最小値は $2.45 \times 10^7 \text{ Pa}$ である。水深 $h \text{ (m)}$ の海中では $1.0 \times 10^4 h \text{ (Pa)}$ の水圧がかかることから、

$$1.0 \times 10^4 h \text{ (Pa)} \geq 2.45 \times 10^7 \text{ Pa}$$

$$h \geq 2.45 \times 10^3 \text{ m}$$

以上より、図2、図3からは、約2500 m以上の水深であればCO₂を液体として貯留できると考えられる。なお、海中では水深による水圧に加えて、大気圧もかかるため、 $h \text{ (m)}$ の海中では、

$$1.0 \times 10^4 h \text{ (Pa)} + 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

の圧力がかかるが、 $h > 1000 \text{ m}$ の深海では、 $1.0 \times 10^4 h \text{ (Pa)} \gg 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ となるので、大気圧の影響は無視できる。

26 … ⑤

問4 電気分解

a 回路を流れた電子e⁻が1 molのとき、式(2)より、消費されるCO₂は $\frac{1}{2} \text{ mol}$ である。式(3)より、CO₂ 2 mol あたり使われるエネルギーは564 kJなので、式(3)の電気分解の反応で使われたエネルギーは、

$$564 \text{ kJ} \times \frac{\frac{1}{2} \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 141 \text{ kJ}$$

27 … ①

b 2.0 Vの一定電圧で電子が1 mol流れたとき、電源から取り出したエネルギーは、

$$2.0 \text{ V} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} \times 1 \text{ mol} \\ = 1.93 \times 10^5 \text{ J} = 193 \text{ kJ}$$

aの結果より、式(3)の反応に使われたエネルギーは141 kJなので、電源から取り出したエネルギーのうち、式(3)の反応に使われたエネルギーの割合(%)は、

$$\frac{141 \text{ kJ}}{193 \text{ kJ}} \times 100 = 73.0 \div 73 \text{ (\%)}$$

28 … ⑦, 29 … ③

ファラデー定数

電子1 molのもつ電気量の絶対値。

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

電子の物質量(mol)

$$= \frac{\text{電気量(C)}}{\text{ファラデー定数(C/mol)}}$$