

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	②	3	
	問2	②	③	3	
	問3	③	⑥	4	
	問4	④	④	3	
		⑤	①	3	
		⑥	②	4	
第1問 自己採点小計				(20)	
第2問	問1	⑦	①	3	
	問2	⑧	②	3	
	問3	⑨	④	2	
		⑩	③	2	
	問4	⑪	①	3	
		⑫	④	3	
		⑬	④	4	
第2問 自己採点小計				(20)	
第3問	問1	⑭	④	4	
	問2	⑮	③	4	
	問3	⑯	③	3	
		⑰	②	3	
	問4	⑱	④	3	
		⑲	④	3	
第3問 自己採点小計				(20)	
第4問	問1	⑳	②	4	
	問2	㉑	②	4	
	問3	㉒	①	4	
		㉓	④	4	
		㉔	①	4	
第4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5問	問1	25	①	4	
	問2	26	⑥	4	
	問3	27	⑥	3	
		28	②	3	
	問4	29	③	3	
		30	③	3	
第5問 自己採点小計				(20)	
第6問	問1	31	⑥	4	
	問2	32	⑥	4	
	問3	33	⑥	3	
		34	②	3	
	問4	35	③	3	
		36	③	3	
第6問 自己採点小計				(20)	
自己採点合計				(100)	

【解説】

第1問 物質の構成、物質の状態

問1 物質の水への溶解性、水溶液の性質

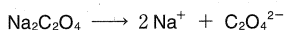
① メタン CH_4 は無極性分子であり、水に溶けにくい。

② シュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は、弱酸であるシュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ と強塩基である水酸化ナトリウム NaOH の中和反応で生じる正塩であり、水によく溶け、その水溶液は塩基性を示す。

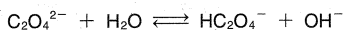
〔補足〕

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の水溶液が塩基性を示す理由は、次のように考えられる。

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は、水溶液中で次式に示すように電離し、ナトリウムイオン Na^+ とシュウ酸イオン $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を生じる。



$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の一部は、次式に示すように加水分解し、水酸化物イオン OH^- を生じるため、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の水溶液は塩基性を示す。



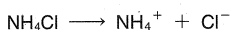
③ ヨウ化銀 AgI はイオンからなる物質であるが、塩化銀 AgCl と同様に、水に溶けにくい。なお、フッ化銀 AgF を除くハロゲン化銀はいずれも水に溶けにくい。

④ 塩化アンモニウム NH_4Cl は、強酸である塩化水素 HCl と弱塩基であるアンモニア NH_3 の中和反応で生じる正塩であり、水によく溶け、その水溶液は酸性を示す。

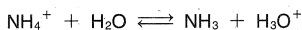
〔補足〕

NH_4Cl の水溶液が酸性を示す理由は、次のように考えられる。

NH_4Cl は、水溶液中で次式に示すように電離し、アンモニウムイオン NH_4^+ と塩化物イオン Cl^- を生じる。



NH_4^+ の一部は、次式に示すように加水分解し、オキシニウムイオン H_3O^+ を生じるため、 NH_4Cl の水溶液は酸性を示す。



以上より、水によく溶けて、水溶液が塩基性を示す物質は、② (シュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) である。

① … ②

問2 イオン結晶の結晶構造

酸化ナトリウム Na_2O の結晶の単位格子において、酸化物イオン O^{2-} は図1に示すように、各頂点8か所と各面心6か所に位置している。

【ポイント】

物質の一般的な溶解性

	水 (極性溶媒)	ヘキサン (無極性溶媒)
極性分子	溶けやすい	溶けにくい
無極性分子	溶けにくい	溶けやすい
イオンからなる物質	溶けやすい*	溶けにくい

* CaCO_3 , BaSO_4 , AgCl など、水に溶けにくいものもある。

塩の水溶液の性質

強酸と強塩基からなる塩…中性

(ただし、 NaHSO_4 は酸性)

強酸と弱塩基からなる塩…酸性

弱酸と強塩基からなる塩…塩基性

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。

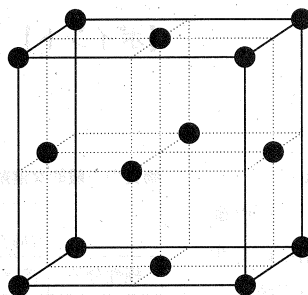


図1 Na_2O の結晶の単位格子における O^{2-} の位置

各頂点に位置する O^{2-} は $\frac{1}{8}$ 個分が、各面心に位置する O^{2-} は $\frac{1}{2}$ 個分がそれぞれ単位格子に含まれるので、単位格子に含まれる O^{2-} の数は、

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ (個)}$$

組成式 Na_2O より、単位格子に含まれるナトリウムイオン Na^+ と O^{2-} の数の比は 2 : 1 なので、単位格子に含まれる Na^+ の数は、

$$4 \times 2 = 8 \text{ (個)}$$

各辺の中点に位置する Na^+ は $\frac{1}{4}$ 個分が単位格子に含まれることを踏まえると、選択肢①～④のそれぞれについて、単位格子に含まれる Na^+ の数は、次のように求められる。

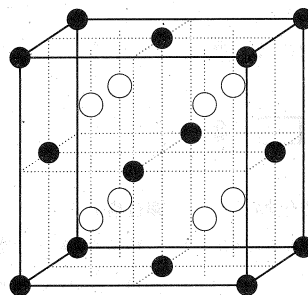
① $\frac{1}{4} \times 12 + 1 = 4 \text{ (個)}$

② $\frac{1}{4} \times 4 + 1 = 2 \text{ (個)}$

③ $1 \times 8 = 8 \text{ (個)}$

④ $1 \times 4 = 4 \text{ (個)}$

したがって、図1に示した単位格子における Na^+ の位置を表した図として考えられるものは③のみである。なお、 Na_2O の結晶の単位格子は、次の図のように表される。(○ : Na^+ , ● : O^{2-})



Na_2O の結晶の単位格子

2 ... ③

問3 実在気体

実際に存在する気体である実在気体は、分子自身に大きさ(体積)があり、分子間に引力(分子間力)がはたらく。実在気体に対

組成式

物質を構成する元素の種類と、それぞれの原子(原子団)の数を最も簡単な整数比で表した化学式。共有結合の結晶、イオン結晶、金属結晶は組成式で表される。

実在気体と理想気体

	理想気体	実在気体
分子間力	はたらかない	はたらく
分子自身の体積	なし	あり
$PV=nRT$	成り立つ	厳密には成り立たない

して、分子自身に体積がなく、分子間力がはたらかないと仮定した気体が理想気体である。

理想気体は、いかなる条件においても $PV=nRT$ に従うのに対して、実在気体は、厳密には $PV=nRT$ に従わない。そこで、実在気体の理想気体からのずれを表す指標として、次の式(1)で表される圧縮率因子 Z が用いられる。

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad (1)$$

理想気体では、圧力や温度に関係なく、常に $Z=1$ が成り立つので、実在気体は、 Z の値が 1 に近いほど理想気体と似た挙動を、1 から遠いほど理想気体と異なる挙動を示すことになる。

300 K、 5.0×10^6 Pa における二酸化炭素 CO_2 の Z の値は、問題の図 2 のグラフより、 $Z=0.70$ と読み取れるので、式(1)に、 $Z=0.70$ 、 $P=5.0 \times 10^6$ Pa、 $V=0.83$ L、 $R=8.3 \times 10^3$ Pa・L/(K・mol)、 $T=300$ K を代入して、

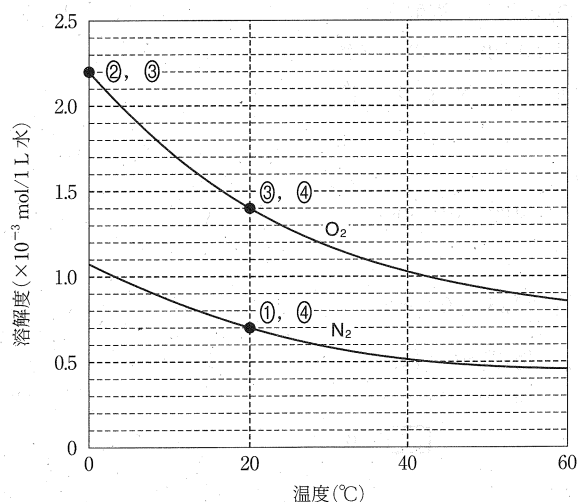
$$0.70 = \frac{5.0 \times 10^6 \text{ Pa} \times 0.83 \text{ L}}{n(\text{mol}) \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}}$$

$$n = 2.38 \text{ mol} \div 2.4 \text{ mol}$$

3 … ⑥

問 4 気体の溶解度、固体の溶解度、浸透圧

a 1.0×10^5 Pa の窒素 N_2 と酸素 O_2 の溶解度(水 1 L に溶ける気体の物質質量)の温度変化が、問題の図 3 に示されている。



① 正しい。図 3 より、 20°C における 1.0×10^5 Pa の N_2 の溶解度は 0.70×10^{-3} mol と読み取れる。したがって、 20°C 、 1.0×10^5 Pa で N_2 が水 10 L に接しているとき、水に溶解している N_2 の物質質量は、

$$0.70 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{10 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 7.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

② 正しい。図 3 より、 0°C における 1.0×10^5 Pa の O_2 の溶解

気体の溶解度

- ・温度が低く、圧力が高いほど、気体の溶解度(物質質量・質量)は大きくなる。
- ・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物質質量や質量は、その気体の圧力(分圧)に比例する(ヘンリーの法則)。

度は $2.20 \times 10^{-3} \text{ mol}$ と読み取れる。したがって、 0°C 、 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で O_2 が水 1 L に接しているとき、水に溶解している O_2 の物質量は、ヘンリーの法則より、

$$2.20 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 4.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

③ 正しい。図 3 より、 0°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で O_2 が水 1 L に接しているとき、水に溶解している O_2 の物質量は $2.20 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であり、 20°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で O_2 が水 1 L に接しているとき、水に溶解している O_2 の物質量は $1.40 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。したがって、 0°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で O_2 が水 1 L に接している状態から、同じ圧力で温度を 0°C から 20°C にすると、

$$\begin{aligned} 2.20 \times 10^{-3} \text{ mol} - 1.40 \times 10^{-3} \text{ mol} &= 0.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &= 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

の O_2 が水に溶けきれなくなり、気体として発生する。

④ 誤り。図 3 より、 20°C における $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の N_2 と O_2 の溶解度はそれぞれ $0.70 \times 10^{-3} \text{ mol}$ と $1.40 \times 10^{-3} \text{ mol}$ と読み取れる。 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気 (N_2 と O_2 のみを体積比 4 : 1 で含む混合気体) における N_2 と O_2 の分圧は、

$$\text{N}_2 : 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{4}{4+1} = 1.0 \times 10^5 \times \frac{4}{5} \text{ Pa}$$

$$\text{O}_2 : 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{1}{4+1} = 1.0 \times 10^5 \times \frac{1}{5} \text{ Pa}$$

水に空気が接している場合、 N_2 および O_2 の水への溶解度は、 N_2 および O_2 の分圧に比例するので、 20°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気が水に接しているとき、水 1 L あたりに溶解している N_2 と O_2 の物質量は、

$$\text{N}_2 : 0.70 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1.0 \times 10^5 \times \frac{4}{5} \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.56 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

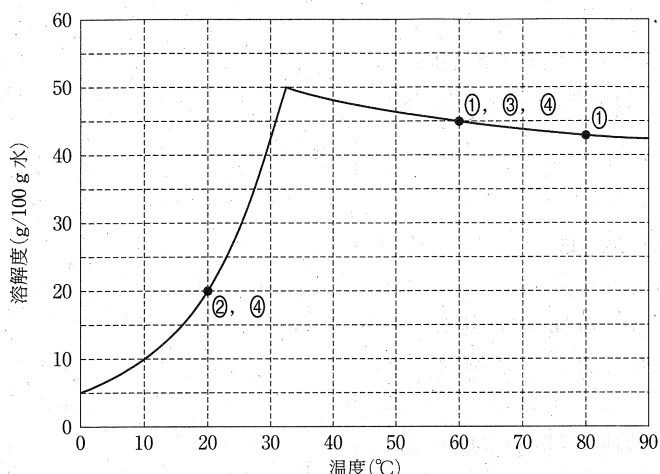
$$\text{O}_2 : 1.40 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1.0 \times 10^5 \times \frac{1}{5} \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.28 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

したがって、水に溶解している N_2 と O_2 の物質量の比は、

$$\text{N}_2 : \text{O}_2 = 0.56 \times 10^{-3} \text{ mol} : 0.28 \times 10^{-3} \text{ mol} = 2 : 1$$

4 … ④

b 硫酸ナトリウム Na_2SO_4 の溶解度曲線が、問題の図4に示されている。



① 正しい。図4より、水 100 g に溶ける Na_2SO_4 (無水物) の質量は 80 °C のときよりも 60 °C のときの方が大きいので、80 °C の Na_2SO_4 飽和水溶液を 60 °C に冷却しても結晶は析出しない。

② 誤り。図4より、20 °C において水 100 g に溶ける Na_2SO_4 (無水物) の質量は 20 g と読み取れるので、20 °C における Na_2SO_4 の飽和水溶液では、次の式(1)が成り立つ。

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ の質量 (g)}}{\text{水の質量 (g)}} = \frac{20}{100} \quad (1)$$

水 100 g に 20 g の硫酸ナトリウム十水和物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を加えて 20 °C に保ったときに得られる水溶液では、溶媒である水の質量は 100 g より大きく、溶質である Na_2SO_4 の質量は 20 g より小さいので、式(1)は成り立たない。したがって、この水溶液は Na_2SO_4 の飽和水溶液ではない。

[補足]

この水溶液中の Na_2SO_4 と H_2O の質量を求めると、次のようになる。20 g の $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (式量 $142+18 \times 10=322$) 中の Na_2SO_4 (式量 142) および H_2O (分子量 18) の質量はそれぞれ、

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad 20 \text{ g} \times \frac{142}{322} \div 8.8 \text{ g}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 20 \text{ g} \times \frac{18 \times 10}{322} \div 11.2 \text{ g}$$

$$\text{または } 20 \text{ g} - 8.8 \text{ g} = 11.2 \text{ g}$$

であるから、この水溶液中の Na_2SO_4 と水の質量は、

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \quad 8.8 \text{ g}$$

$$\text{水} \quad 11.2 \text{ g} + 100 \text{ g} = 111.2 \text{ g}$$

③ 誤り。図4より、60 °C において水 100 g に溶ける Na_2SO_4 (無水物) の質量は 45 g と読み取れる。質量パーセント濃度 20 % の Na_2SO_4 水溶液 100 g 中に含まれる Na_2SO_4 および水の質量は

固体の溶解度

一般に固体の溶解度は、溶媒 100 g に溶ける溶質(無水物)の最大質量(g)で表される。

固体の溶解度を S (g/100 g 溶媒)とすると、飽和水溶液では次の関係が成り立つ。

$$\frac{\text{溶質の質量 (g)}}{\text{溶媒の質量 (g)}} = \frac{S}{100}$$

$$\frac{\text{溶質の質量 (g)}}{\text{溶液の質量 (g)}} = \frac{S}{100+S}$$

それぞれ,

Na_2SO_4 20 g

水 $100 \text{ g} - 20 \text{ g} = 80 \text{ g}$

であるから, 60°C において, 質量パーセント濃度 20 % の Na_2SO_4 水溶液 100 g にさらに溶かすことのできる Na_2SO_4 (無水物) の最大質量は,

$$45 \text{ g} \times \frac{80 \text{ g}}{100 \text{ g}} - 20 \text{ g} = 16 \text{ g}$$

④ 誤り. 60°C の Na_2SO_4 飽和水溶液 145 g 中に含まれる Na_2SO_4 の質量は 45 g, 水の質量は 100 g である.

図 4 より, 20°C において水 100 g に溶ける Na_2SO_4 (無水物) の質量は 20 g と読み取れる. この水溶液を 20°C まで冷却したとき, 析出する結晶が Na_2SO_4 と仮定すると, 水溶液中の水の質量は変化しないので, 析出する Na_2SO_4 の質量は $(45 \text{ g} - 20 \text{ g}) = 25 \text{ g}$ になる. しかし, 実際に 20°C で析出する結晶は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ であるから, 水溶液中の水の質量は減少しており, 溶解している Na_2SO_4 は 20 g より少ない. したがって, 析出する結晶に含まれる Na_2SO_4 は 25 g より多く, さらに, 結晶に水が含まれるので, 析出する $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ の質量は 25 g より大きいと判断できる.

[補足]

このとき析出する $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ の質量を w (g) とする. 結晶と共存する溶液は飽和溶液であるから,

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ の質量 (g)}}{\text{水の質量 (g)}} = \frac{45 \text{ g} - w \text{ (g)} \times \frac{142}{322}}{100 \text{ g} - w \text{ (g)} \times \frac{180}{322}} = \frac{20}{100}$$

$$w = 75.9 \text{ g} \doteq 76 \text{ g}$$

5 ... ①

c ファントホッフの法則 ($\Pi = cRT$) より, 同じ温度 T (K) において浸透圧 Π (Pa) が等しいとき, 溶質粒子 (分子, イオン) のモル濃度 c (mol/L) も等しい. 高分子化合物 A のモル質量を M (g/mol) とすると, 水溶液中で A は電離も会合もせず, 塩化ナトリウム NaCl は完全に電離する ($\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) ので,

$$\frac{\frac{0.60 \text{ g}}{M \text{ (g/mol)}}}{\frac{50}{1000} \text{ L}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 2$$

$$M = 3.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

したがって, A の分子量は 3.0×10^4 である.

6 ... ②

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·L/(K·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,

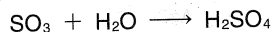
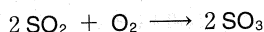
$$\Pi V = nRT$$

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.

第2問 無機物質

問1 硫酸の製法・性質

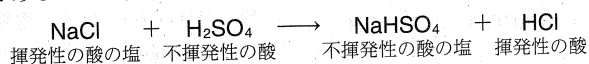
① 誤り。硫酸 H_2SO_4 は、工業的には、二酸化硫黄 SO_2 を酸化バナジウム(V) V_2O_5 を触媒として空気中の酸素 O_2 で酸化し、得られた三酸化硫黄 SO_3 を濃硫酸に吸収させて発煙硫酸としたのち、これを希硫酸でうすめて製造されている。



このような H_2SO_4 の製造法を、接触法(接触式硫酸製造法)という。

② 正しい。 H_2SO_4 は、沸点が高く、不揮発性の酸である。

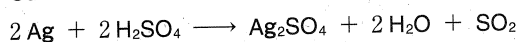
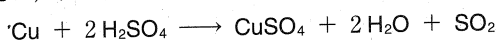
なお、塩化水素 HCl や硝酸 HNO_3 は揮発性の酸であり、例えば、塩化ナトリウム NaCl に濃硫酸を加えて加熱すると、揮発性の酸である HCl が発生する。



③ 正しい。濃硫酸は吸湿性をもつため、乾燥剤として用いられる。二酸化炭素 CO_2 は H_2SO_4 と反応しないので、濃硫酸で乾燥することができる。

なお、アンモニア NH_3 は塩基性の気体であり、酸である H_2SO_4 と中和反応するため、 NH_3 の乾燥に濃硫酸を用いることはできない。また、硫化水素 H_2S は H_2SO_4 と酸化還元反応するため、 H_2S の乾燥に濃硫酸を用いることはできない。

④ 正しい。銅 Cu や銀 Ag は、イオン化傾向が水素 H_2 より小さいため、塩酸や希硫酸には溶けないが、熱濃硫酸や硝酸などの酸化力の強い酸には溶ける。 Cu や Ag が熱濃硫酸に溶けるときの反応は、次の化学反応式で表される。



7…①

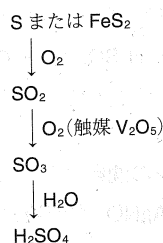
問2 身近な無機物質

① 正しい。バリウムイオン Ba^{2+} は、X線をよく吸収するが、毒性が強い。硫酸バリウム BaSO_4 は、水に溶けず、酸とも反応しない。胃液は塩酸を含み酸性なので、胃の中でも安定に存在できる BaSO_4 が、胃や腸などの消化管のX線撮影の造影剤に用いられる。

② 誤り。ルビーやサファイアは、酸化アルミニウム Al_2O_3 の結晶であり、ルビーは微量のクロム Cr 、サファイアは微量の鉄 Fe やチタン Ti などを含んでいる。

③ 正しい。黄銅は、銅 Cu と亜鉛 Zn の合金であり、楽器や硬貨に用いられる。なお、 Cu とスズ Sn の合金は、青銅とよばれ、融点が低く加工しやすい性質をもつ。

接触法



濃硫酸の性質

- ・不揮発性
- ・吸湿性
- ・脱水作用
- ・強い酸化作用(熱濃硫酸)

気体の乾燥剤(×は使用不可の気体)

酸性の乾燥剤:

P_2O_{10} (× NH_3)

濃硫酸 (× NH_3 , H_2S)

中性の乾燥剤: CaCl_2 (× NH_3)

塩基性の乾燥剤: ソーダ石灰*, CaO
(× 酸性の気体)

* 酸化カルシウムに濃い水酸化ナトリウム水溶液を染み込ませて焼いた白色粒状の固体($\text{CaO} + \text{NaOH}$)。

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、表面に水に難溶な 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、希硝酸、濃硝酸、熱濃硫酸とは反応し、それぞれ NO , NO_2 , SO_2 を発生する。
- ・ 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。

おもな合金

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。

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

さびにくい。台所用品、工具。

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。

④ 正しい。ホタル石 CaF_2 に濃硫酸を加えて加熱すると、フッ化水素 HF が得られる。



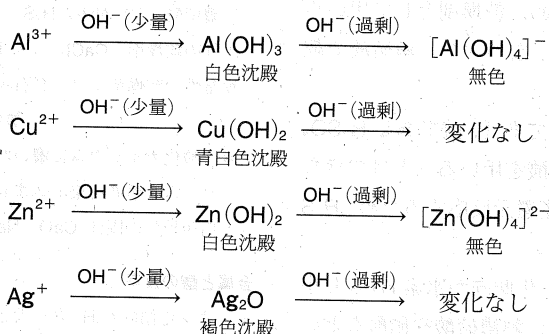
高純度の HF は半導体の製造などに利用される。

8 … ②

問3 金属イオンの沈殿

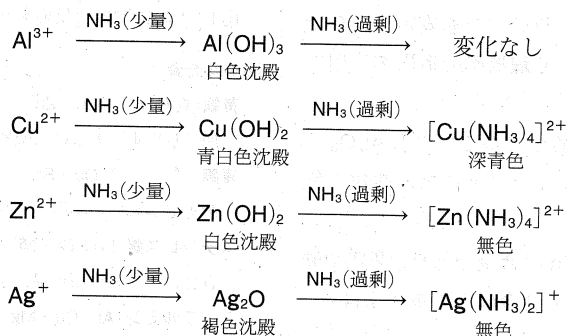
I 硝酸銀 AgNO_3 水溶液に塩酸を加えると、塩化銀 AgCl の白色沈殿が生じる。一方、硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸銅(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液に塩酸を加えても沈殿は生じない。したがって、水溶液アには銀イオン Ag^+ が含まれる。

II アルミニウムイオン Al^{3+} 、銅(II)イオン Cu^{2+} 、亜鉛イオン Zn^{2+} 、 Ag^+ を含む水溶液に水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えると、いずれの水溶液からも沈殿が生じるが、 NaOH 水溶液を過剰に加えると、両性水酸化物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は錯イオンとなって溶ける。



したがって、生じた沈殿が溶解する水溶液ウ、エには Al^{3+} または Zn^{2+} が、沈殿が溶解しない水溶液ア、イには Cu^{2+} または Ag^+ が含まれる。I より、アには Ag^+ が含まれるので、イには Cu^{2+} が含まれることがわかる。

III Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ を含む水溶液にアンモニア NH_3 水を加えると、いずれの水溶液からも沈殿が生じるが、 NH_3 水を過剰に加えると、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 Ag_2O は錯イオンとなって溶ける。



Cl^- で沈殿するイオン

Ag^+ (AgCl : 白色),

Pb^{2+} (PbCl_2 : 白色)

OH^- で沈殿するイオン

アルカリ金属 (Li , Na , K など), Be , Mg を除くアルカリ土類金属 (Ca , Sr , Ba) 以外の金属イオンは、水酸化物または酸化物 (Ag_2O など) の沈殿を生じる。

・ $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Ag_2O は、過剰の NH_3 水に溶ける。

・ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (両性金属の水酸化物) は、過剰の NaOH 水溶液に溶ける。

錯イオン

金属イオンに非共有電子対をもつ分子やイオンが配位結合してできたイオン。

配位結合している分子やイオンを配位子、金属イオンに配位結合している配位子の数を配位数という。

したがって、生じた沈殿が溶解しないウには Al^{3+} が含まれる。
 II より、ウ、エには Al^{3+} または Zn^{2+} が含まれるので、エには Zn^{2+} が含まれることがわかる。

以上より、各水溶液に含まれる陽イオンは、次のとおりである。

ア： Ag^+ 、イ： Cu^{2+} 、ウ： Al^{3+} 、エ： Zn^{2+}

9 …④, 10 …③

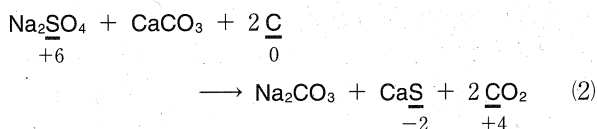
問4 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 の製法

a 式(1)について、



酸化数は $\text{Na} : +1$, $\text{Cl} : -1$, $\text{H} : +1$, $\text{S} : +6$, $\text{O} : -2$ のままであり、反応前後で酸化数が変化する原子は存在しないので、この反応は酸化還元反応ではない。

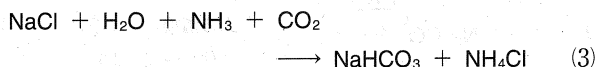
式(2)について、



(下線部の数値は酸化数を表す。)

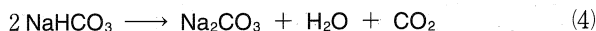
S の酸化数が +6 から -2 に、コークス中の C の酸化数が 0 から +4 に変化しており、反応前後で酸化数が変化する原子が存在するので、この反応は酸化還元反応である。なお、この反応では、硫酸ナトリウム Na_2SO_4 が酸化剤、コークス C が還元剤としてはたっている。また、炭酸カルシウム CaCO_3 中の炭酸イオン CO_3^{2-} は炭酸ナトリウム Na_2CO_3 に変化しており、 CaCO_3 に含まれる C の酸化数は変化していない。

式(3)について、



酸化数は $\text{Na} : +1$, $\text{Cl} : -1$, $\text{H} : +1$, $\text{O} : -2$, $\text{N} : -3$, $\text{C} : +4$ のままであり、反応前後で酸化数が変化する原子は存在しないので、この反応は酸化還元反応ではない。

式(4)について、

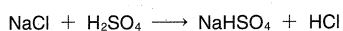


酸化数は、 $\text{Na} : +1$, $\text{H} : +1$, $\text{C} : +4$, $\text{O} : -2$ のままであり、反応前後で酸化数が変化する原子は存在しないので、この反応は酸化還元反応ではない。

以上より、式(1)~(4)の反応のうち、酸化還元反応であるものの数は1である。

[補足]

工程 A-I では約 800°C に強熱しているが、実験室で加熱する場合には、次の反応が起こる。



酸化数の決め方

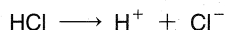
1. 単体中の原子：0
2. 化合物中の H 原子：+1
3. 化合物中の O 原子：-2
(ただし、 H_2O_2 中では -1)
4. 化合物中の原子の酸化数の総和：0
5. 単原子イオンの酸化数：そのイオンの電荷に等しい
6. 多原子イオン中の原子の酸化数の総和：そのイオンの電荷に等しい

酸化剤・還元剤

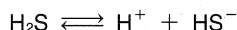
酸化剤 相手を酸化する物質。自身は還元され、酸化数の減少する原子が含まれる。

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。

b ① 塩化水素 HCl は強酸で、水によく溶けて次のように完全に電離する。

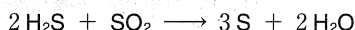


一方、硫化水素 H_2S は弱酸で、水に溶けてその一部が電離する。

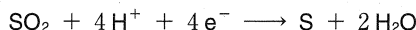


したがって、HCl の水溶液は強い酸性を示すが、 H_2S の水溶液は弱い酸性を示す。

② HCl を二酸化硫黄 SO_2 の水溶液に通じても変化は見られないが、 H_2S を SO_2 の水溶液に通じると、次の反応により硫黄 S が生じ、水溶液が白濁する。



なお、この反応では、 H_2S が還元剤、 SO_2 が酸化剤として次のようにはたらいっている。

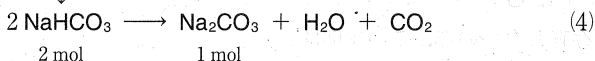
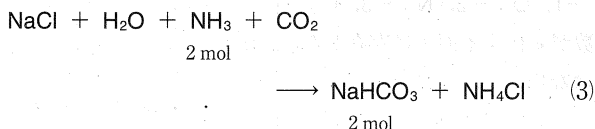


③ HCl は刺激臭のある無色の気体、 H_2S は腐卵臭のある無色の気体である。なお、刺激臭のある黄緑色の気体は塩素 Cl_2 である。

④ HCl、 H_2S ともに水に溶け、空気よりも重いので、下方置換で捕集できる。(HCl の分子量は 36.5、 H_2S の分子量は 34 で、いずれも空気の平均分子量 29 より大きく、空気より密度が大きい。)

以上より、HCl、 H_2S の両方に当てはまる記述は④である。

c 式(3)、(4)より、1 mol の炭酸ナトリウム Na_2CO_3 を得るためには、2 mol のアンモニア NH_3 が必要であることがわかる。



Na_2CO_3 (式量 106) 530 kg の物質量は、

$$\frac{530 \times 10^3 \text{ g}}{106 \text{ g/mol}} = 5.00 \times 10^3 \text{ mol}$$

よって、必要な NH_3 の 0℃、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における体積は、

$$22.4 \text{ L/mol} \times 5.00 \times 10^3 \text{ mol} \times 2 = 2.24 \times 10^5 \text{ L}$$

なお、必要な NH_3 の量は、次のように考えることもできる。

式(3)×2+式(4)より、中間生成物である NaHCO_3 を消去して反

H_2S の性質

- ・無色、腐卵臭、有毒の気体
- ・弱酸
- ・還元剤 ($\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S}$)

有色の気体

- Cl_2 : 黄緑色、 F_2 : 淡黄色
- NO_2 : 赤褐色、 O_3 : 淡青色

気体の捕集方法

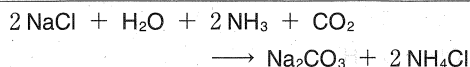
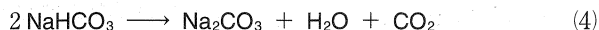
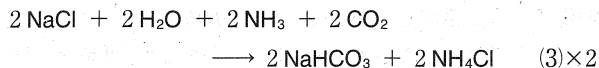
- 水上置換 水に溶けにくい気体 (H_2 , O_2 , CO , NO など) の捕集に用いる。
- 上方置換 水に溶け、空気より軽い気体 (NH_3) の捕集に用いる。
- 下方置換 水に溶け、空気より重い気体 (CO_2 , NO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , Cl_2 など) の捕集に用いる。

アンモニアソーダ法(ソルベー法)

炭酸ナトリウム Na_2CO_3 の工業的製法。

塩化ナトリウム飽和水溶液にアンモニアを吸収させた後、二酸化炭素を吹き込むと、炭酸水素ナトリウムが沈殿する。生成した炭酸水素ナトリウムを加熱すると、炭酸ナトリウムが得られる。

応式をまとめると次のようになる。



この反応式より、1 mol の Na_2CO_3 を得るためには、2 mol の NH_3 が必要であることがわかる。

[補足]

0℃, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の気体 1 mol の体積 $V \text{ (L)}$ は、気体の状態方程式より、次のように求めることができる。

$$1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times V \text{ (L)} = 1 \text{ mol} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 273 \text{ K}$$

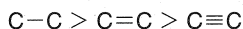
$$V = 22.39 \text{ L} \approx 22.4 \text{ L}$$

13 … ④

第3問 有機化合物

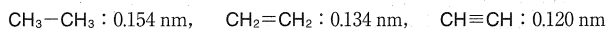
問1 脂肪族炭化水素

① 正しい。炭素原子間の結合距離は、

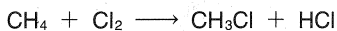


である。よって、エタン CH_3-CH_3 、エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、アセチレン $\text{CH}\equiv\text{CH}$ のうち、炭素原子間の結合距離が最も長いものはエタンである。

[参考] 炭素原子間の結合距離



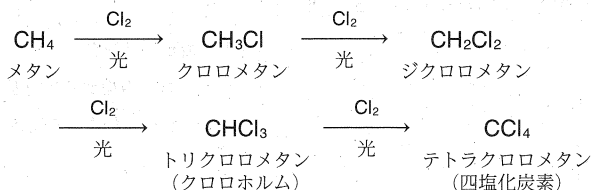
② 正しい。メタンと塩素 Cl_2 の混合気体に光(紫外線)を当てると、置換反応が起こり、メタンの水素原子 H が塩素原子 Cl に置換されたクロロメタンが生じる。



メタン

クロロメタン

クロロメタンがさらに Cl_2 と反応すると、ジクロロメタン、トリクロロメタン(クロロホルム)、テトラクロロメタン(四塩化炭素)が順次生じる。



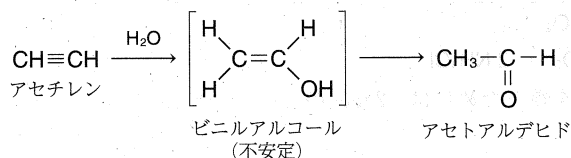
③ 正しい。エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ を硫酸酸性の過マンガン酸カリウム KMnO_4 水溶液に通すと、エチレンが過マンガン酸イオン MnO_4^- によって酸化される。このとき、赤紫色の MnO_4^- がほぼ無色のマンガン(II)イオン Mn^{2+} に変化する。この変化は、炭素原子間の不飽和結合($\text{C}=\text{C}$ または $\text{C}\equiv\text{C}$)の検出に用いられ

置換反応

分子中の原子や原子団が、他の原子や原子団に置き換わる反応。

る。

④ 誤り。硫酸水銀(Ⅱ) HgSO_4 を触媒として希硫酸中でアセチレンと水 H_2O を反応させると、不安定なビニルアルコールを経て、アセトアルデヒドが生じる。

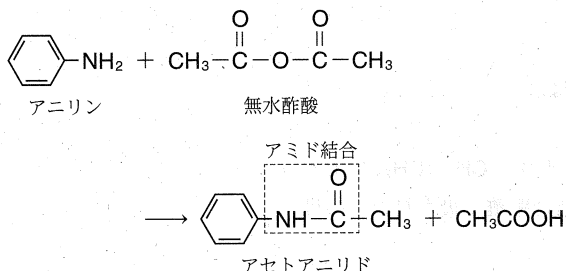


14 … ④

問2 窒素原子を含む芳香族化合物

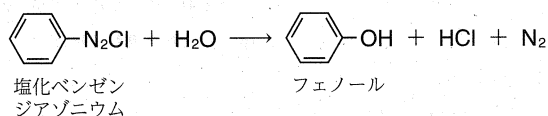
① 正しい。アニリンにさらし粉水溶液を加えると、アニリンが酸化されて赤紫色を呈する。この反応はアニリンの検出に用いられる。

② 正しい。アニリンに無水酢酸を作用させると、アセチル化によりアセトアニリドが生じる。

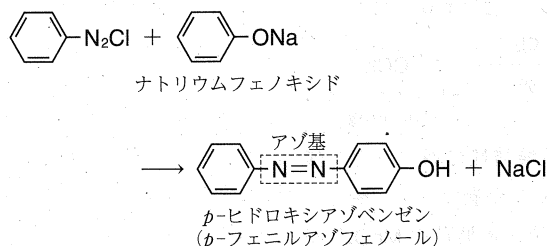


アセトアニリドはアミド結合をもつ化合物である。

③ 誤り。塩化ベンゼンジアゾニウムは分解しやすく、その水溶液を温めると、窒素 N_2 が発生するとともにフェノールが生じる。



④ 正しい。塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液を、ナトリウムフェノキシドの水溶液に氷冷しながら加えると、ジアゾカップリングにより橙赤色の *p*-ヒドロキシアゾベンゼン(*p*-フェニルアゾフェノール)が生じる。



p-ヒドロキシアゾベンゼンのようにアゾ基をもつ化合物をアゾ化合物といい、芳香族アゾ化合物は黄色～赤色を示す色素とし

付加反応

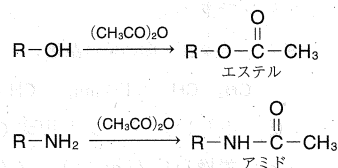
不飽和結合(二重結合や三重結合)が開いて、そこに他の原子や原子団が結合する反応。

アニリンの性質

- ・酸化されやすく、空气中に放置すると、(赤)褐色になる。
- ・さらし粉水溶液に加えると、赤紫色を呈する。(アニリンの検出)
- ・硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えると、アニリンブラック(黒色の染料)が生じる。

アセチル化

有機化合物にアセチル基 $-\text{COCH}_3$ を導入する反応。



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発生する。

ジアゾカップリング

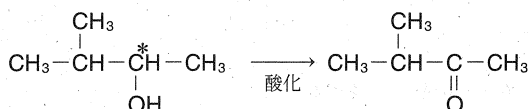
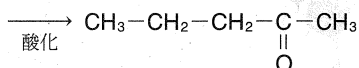
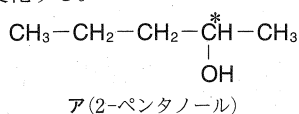
ジアゾニウム塩からアゾ基 $-\text{N}=\text{N}-$ をもつアゾ化合物を得る反応。

て、染料などに用いられている。

15 … ③

問3 アルコールの反応

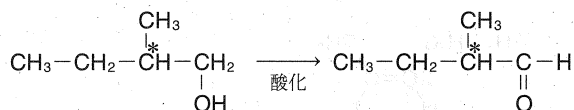
a ア、イは第二級アルコールであり、硫酸酸性の二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液を加えておだやかに酸化すると、ケトンへと変化する。



イ (3-メチル-2-ブタノール)

(*は不斉炭素原子を示す。)

ウは第一級アルコールであり、同様の酸化により、アルデヒドへと変化する。

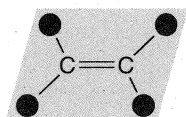


ウ (2-メチル-1-ブタノール)

以上より、酸化により生じた化合物のうち、不斉炭素原子をもつものは、ウから生じたアルデヒドのみである。

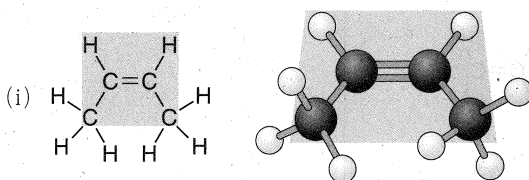
16 … ③

b 炭素間二重結合 $\text{C}=\text{C}$ を構成する2個の炭素原子Cと、それに直接結合している4個の原子の合計6個の原子は、常に同一平面上に存在する。



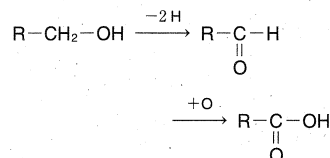
(●は原子を表す。)

例えば、次の(i), (ii)について、(i)では、すべての炭素原子が常に同一平面上に存在する。一方、(ii)では、炭素間単結合 $\text{C}-\text{C}$ が回転するため、すべての炭素原子が常に同一平面上に存在するわけではない。

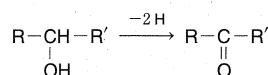


アルコールの酸化

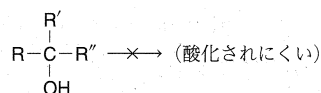
(第一級アルコール)



(第二級アルコール)



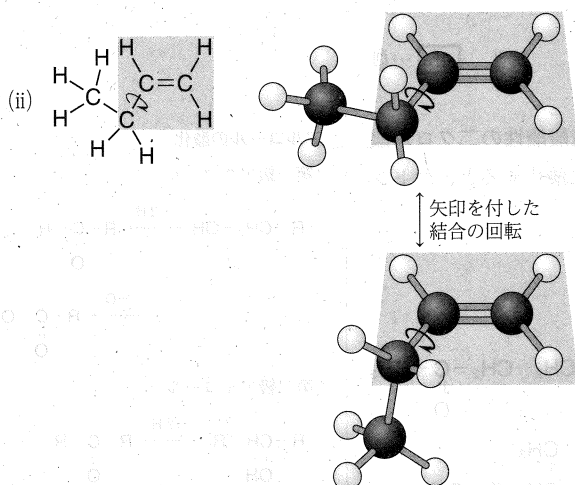
(第三級アルコール)



不斉炭素原子

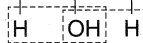
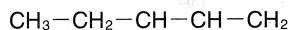
結合している原子や原子団が4個とも異なる炭素原子を不斉炭素原子という。

不斉炭素原子を1個もつと、実像と鏡像の関係にある立体異性体が1組存在する。これらを鏡像異性体(光学異性体)という。

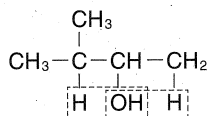
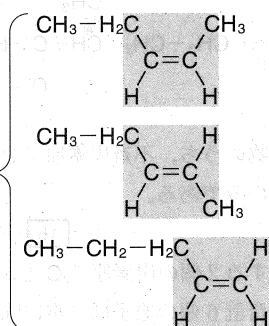


(四角の灰色部は、常に同一平面上に存在する6個の原子を表す。)

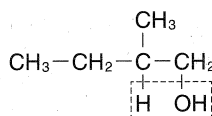
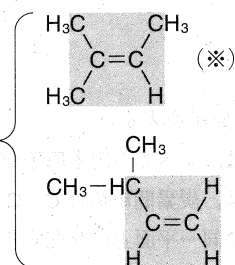
ア～ウのアルコールから分子内脱水で生じるアルケンは、次のようになる。



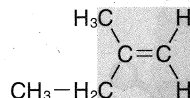
ア



イ



ウ



よって、脱水により生じたアルケンのうち、すべての炭素原子が常に同一平面上に存在するものは、イから生じる(*)のみである。

アルコールの脱水

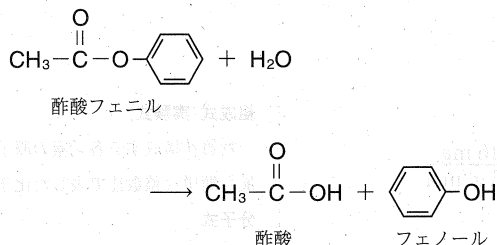
濃硫酸にアルコールを加えて加熱すると、脱水反応が起こり、反応温度に応じてアルケンまたはエーテルが生じる。

[補足]

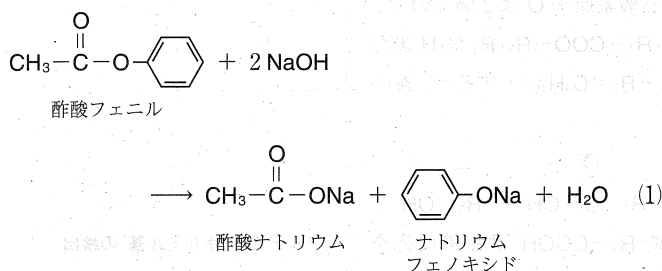
立体異性体を区別すると、上記の(b)は不斉炭素原子(C*で表す)を1個もち、1組の鏡像異性体が存在するため、Aとして考えられる化合物は5種類となる。

18...④

b 酢酸フェニルを酸性条件で加水分解すると、酢酸とフェノールが生じる。



一方、実験のように、酢酸フェニルに水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えて加熱すると、酢酸フェニルがけん化され、酢酸ナトリウムとナトリウムフェノキシドが生じる。



生じた酢酸ナトリウムとナトリウムフェノキシドは塩であり、いずれも水に溶けやすい。このことは、実験においてエーテル層に有機化合物が溶解していなかった結果と一致する。(仮に、生成物がフェノールとすると、フェノールはエーテル層に溶ける。また、酢酸とすると、酢酸は水層にもエーテル層にも溶ける。)

式(1)より、酢酸フェニル(分子量 136) 0.34 g と過不足なく反応する NaOH(式量 40)の質量は、

$$40 \text{ g/mol} \times \frac{0.34 \text{ g}}{136 \text{ g/mol}} \times 2 = 0.20 \text{ g}$$

19...④

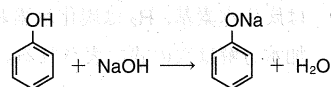
第4問 二酸化炭素と炭酸カルシウムに関する総合問題

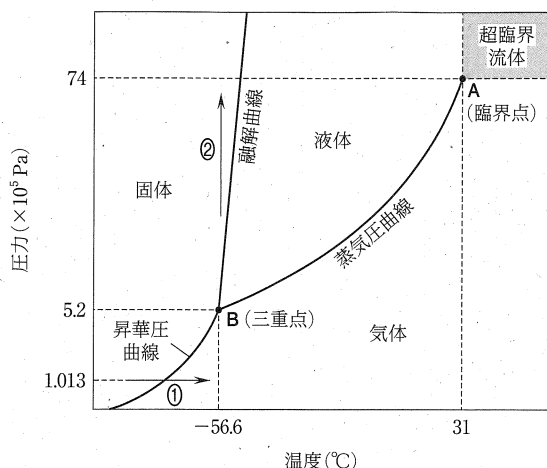
問1 状態図

問題の図1は二酸化炭素 CO₂ の状態図である。状態図は、融解曲線、昇華圧曲線、蒸気圧曲線によって、固体、液体、気体のいずれかの領域に分けられる。また、3本の曲線が交わった点を三重点、蒸気圧曲線が途切れた点を臨界点という。図中では、点Aが臨界点、点Bが三重点を表している。

フェノール類

ベンゼン環にヒドロキシ基 -OH が直接結合した化合物。一般に弱い酸性を示し、水酸化ナトリウム水溶液と反応して塩をつくって溶ける。





① 正しい。三重点より低い圧力のもとでは、物質は液体として存在できない。CO₂の三重点の圧力は $5.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ なので、それより低い大気圧 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) のもとでは液体の CO₂ は存在せず、固体の CO₂ の温度を上昇させると、液体を経ずに直接気体になる(昇華)。なお、 $5.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ より高い圧力のもとでは、固体の CO₂ の温度を上昇させると、液体を経て気体になる。

② 誤り。融解曲線の傾きが正なので、温度を一定に保ちながら固体を加圧しても、液体になることはない。

③ 正しい。臨界点 (31°C , $74 \times 10^5 \text{ Pa}$) を超える温度、圧力のもとでは、物質は気体と液体の区別がつかない状態(超臨界状態)になる。このような状態にある物質を超臨界流体という。

④ 正しい。三重点 (-56.6°C , $5.2 \times 10^5 \text{ Pa}$) では、物質は固体、液体、気体の三つの状態で共存することができる。

20...②

問2 電気分解

直流電源の正極に接続された A 室側の電極(陽極)では、電子 e^- が奪われて酸化される反応が起こり、水 H_2O から、酸素 O_2 と水素イオン H^+ が生じる。一方、直流電源の負極に接続された B 室側の電極(陰極)では、 e^- が与えられて還元される反応が起こり、二酸化炭素 CO_2 と H^+ から、ギ酸 HCOOH が合成される。このとき、A 室側から B 室側へ H^+ が移動することで、電気的中性が保たれる。

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。

超臨界状態

蒸気圧曲線が途切れた点を臨界点という。臨界点より温度と圧力が高くなると、液体と気体の区別がつかない状態になり、この状態を超臨界状態という。超臨界状態の物質を超臨界流体といい、液体と気体の中間的な性質(液体と同様に物質を溶かす性質と気体のように拡散しやすい性質)をもつ。

三重点

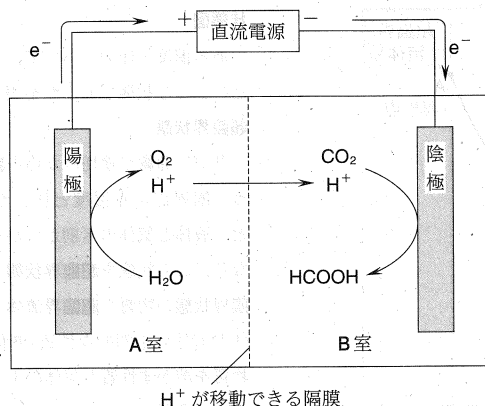
蒸気圧曲線、融解曲線、昇華圧曲線が交わった点。気体、液体、気体の三つの状態が共存できる。

電気分解

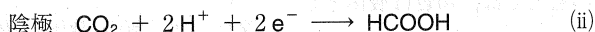
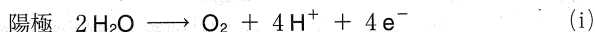
電解質の水溶液や融解液に電極を入れ、直流電流を流して酸化還元反応を起こさせること。

陽極…外部電源の正極とつないだ電極。酸化反応が起こる。

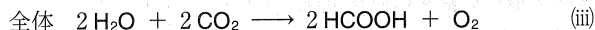
陰極…外部電源の負極とつないだ電極。還元反応が起こる。



各電極では、次の式(i), (ii)の反応が起こる。



式(i)+式(ii) $\times 2$ から、装置全体で起こる反応は、式(iii)で表される。



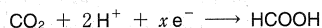
したがって、1 mol の CO_2 を 1 mol の HCOOH に変換するために必要な H_2O の物質量は 1 mol である。

なお、式(ii)から、1 mol の CO_2 を 1 mol の HCOOH に変換するために必要な e^- の物質量は 2 mol なので、式(i)から、2 mol の e^- を放出するために消費される H_2O は 1 mol と判断することもできる。

〔補足〕

式(ii)の反応式は、次のように導くことができる。

CO_2 と H^+ から HCOOH ができるので、 HCOOH の係数を 1 とすると炭素原子 C (あるいは酸素原子 O) の数から、 CO_2 の係数は 1、水素原子 H の数から H^+ の係数は 2 と決まる。 e^- の係数を x とすると、陰極の反応式は、次のように表される。



両辺の電荷は等しいので、

$$0 + (+1) \times 2 + (-1) \times x = 0 \quad x = 2$$

〔参考〕

直流電源として太陽電池を用いると、光エネルギーによって CO_2 を HCOOH に変換することができる。 HCOOH は、 O_2 との反応で発電するギ酸燃料電池の活物質としての利用が期待されている。また、 HCOOH 水溶液を触媒の存在下で加熱すると H_2 と CO_2 に分解するため、 H_2 の発生源としても注目されている。

21 ... ②

問3 炭酸カルシウムに関する総合問題

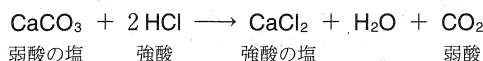
a ① 誤り。セッコウの主成分は、硫酸カルシウム二水和物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ である。炭酸カルシウム CaCO_3 は、石灰石や大理

炭酸カルシウム CaCO_3

- ・白色の固体で、水に溶けにくい。
- ・天然に石灰石、大理石などとして存在する。
- ・石灰水に二酸化炭素を通じると生じる。
- ・加熱すると、酸化カルシウムと二酸化炭素に分解する。
- ・希塩酸などの酸と反応して二酸化炭素を発生する。

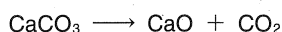
石などの主成分として天然に多量に存在する。

② 正しい。 CaCO_3 は、塩酸などの強酸に溶けて、 CO_2 を発生する。



なお、この反応は、弱酸が遊離する反応である。

③ 正しい。 CaCO_3 を強熱すると、 CaCO_3 が分解して酸化カルシウム CaO と CO_2 になる。



この反応は、鉄の製錬やアンモニアソーダ法などで利用されている。

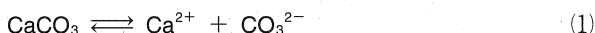
④ 正しい。石灰石の存在する地域では、 CO_2 を含んだ地下水のはたらきで、 CaCO_3 が次のように反応して溶け、鍾乳洞が形成されることがある。



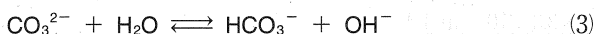
なお、炭酸水素カルシウム $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ は水に可溶であり、水溶液中で Ca^{2+} と HCO_3^- として存在する。また、鍾乳洞内で CO_2 が放出されると、上記の反応は左に進み、 CaCO_3 が析出して鍾乳石や石筍^{せきじゆん}ができる。

22…①

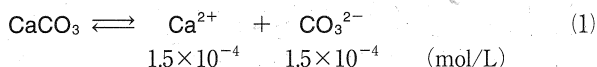
b 純水に CaCO_3 を加えてよくかき混ぜると、一部が溶解し、次の溶解平衡の状態になる。



生じた炭酸イオン CO_3^{2-} の一部は加水分解し、水酸化物イオン OH^- を生じるため、水溶液は塩基性を示す。



カルシウムイオン Ca^{2+} のモル濃度が $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であることから、式(1)により CaCO_3 が溶解して生じた CO_3^{2-} のモル濃度も $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ である。



一方、溶解度積 K_{sp} から計算した平衡状態での CO_3^{2-} のモル濃度は、

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{3.3 \times 10^{-9} (\text{mol/L})^2}{1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} \\ &= 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

したがって、式(3)で加水分解した CO_3^{2-} のモル濃度は、

$$1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} - 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 1.28 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

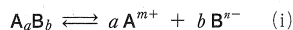
式(3)から、加水分解した CO_3^{2-} の物質量と生じた OH^- の物質量は等しいので、

$$[\text{OH}^-] = 1.28 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \doteq 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

なお、式(3)について、量的関係をまとめると次のようになる。

溶解度積

A^{m+} と B^{n-} からなる難溶性の塩 A_aB_b 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。



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

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。



反応前	1.5	0	0
変化量	-1.28	+1.28	+1.28
平衡時	0.22	1.28	1.28

($\times 10^{-4}$ mol/L)

23...④

c 式(2), (7)を次に示す。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 3.3 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}^2 \quad (2)$$

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2.2 \times 10^{-17} \text{ (mol/L)}^2 \quad (7)$$

問題の図3から、ある点でのpHと $\log_{10}[\text{Ca}^{2+}]$ を読み取る。
 $\log_{10}[\text{Ca}^{2+}]$ から求めた $[\text{Ca}^{2+}]$ と式(2)から、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ が求められる。
この値とpHから求めた $[\text{H}^+]$ から、式(7)を用いて $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ が求められる。

pH 7.0 のとき $\log_{10}[\text{Ca}^{2+}] = -1$ を用いると、次のようになる。

pH 7.0 から、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L

$\log_{10}[\text{Ca}^{2+}] = -1$ から、 $[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-1}$ mol/L

式(2)から、

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{3.3 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}^2}{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}} \\ &= 3.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

式(7)から、

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{CO}_3] &= \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{K} \\ &= \frac{(1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L})^2 \times 3.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}{2.2 \times 10^{-17} \text{ (mol/L)}^2} \\ &= 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

なお、pH 8.0 のとき $\log_{10}[\text{Ca}^{2+}] = -3$ など、他のpHと $\log_{10}[\text{Ca}^{2+}]$ の関係をj用いて計算してもよい。

[補足]

pHと $\log_{10}[\text{Ca}^{2+}]$ の関係式は、次のように導かれる。

式(2)と式(7)から、

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}}{\frac{K[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2}} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{H}^+]^2}{K[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

ここで、 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.5 \times 10^{-5}$ mol/L とすると、

$$\begin{aligned} \frac{K_{\text{sp}}}{K[\text{H}_2\text{CO}_3]} &= \frac{3.3 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}^2}{2.2 \times 10^{-17} \text{ (mol/L)}^2 \times 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} \\ &= 1.0 \times 10^{13} \text{ L/mol} \end{aligned}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{13} \times [\text{H}^+]^2$$

$$\log_{10}[\text{Ca}^{2+}] = \log_{10}(1.0 \times 10^{13} \times [\text{H}^+]^2)$$

$$= 13 + 2 \log_{10}[\text{H}^+] = 13 - 2 \text{ pH}$$

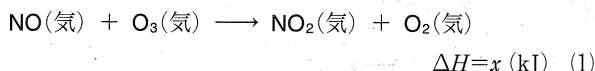
以上から、図3のグラフが得られる。

24...①

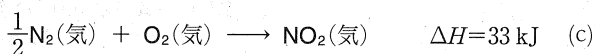
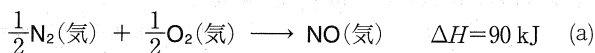
第5問 物質の変化

問1 反応エンタルピーの計算

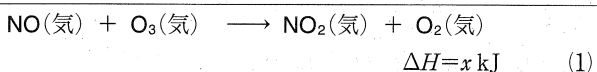
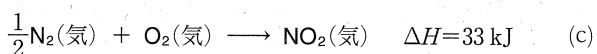
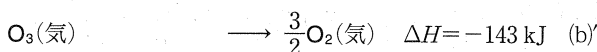
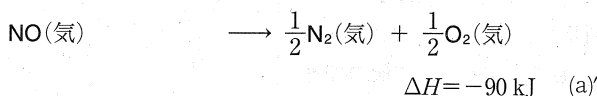
一酸化窒素 NO(気)とオゾン O₃(気)の反応は、



NO(気)、O₃(気)、二酸化窒素 NO₂(気)の生成エンタルピーを付した反応式は、それぞれ次のように表される。



式(1)=式(a)×(-1)+式(b)×(-1)+式(c)より、



よって、

$$x = -90 \text{ kJ} + (-143 \text{ kJ}) + 33 \text{ kJ} = -200 \text{ kJ}$$

[別解]

式(1)について、反応エンタルピー=(生成物の生成エンタルピーの総和)-(反応物の生成エンタルピーの総和)^(注)より、

$$\begin{aligned} x &= 33 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} \\ &\quad - (90 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} + 143 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol}) \\ &= -200 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(注) 25℃、1.013×10⁵ Pa で最も安定な酸素 O の単体である O₂(気)の生成エンタルピーは0とすることに注意する。

なお、式(1)の反応物、生成物および成分元素の単体のエンタルピーの関係を表した図(エネルギー図)は次のようになる。

反応エンタルピー

物質がもつエネルギーをエンタルピー(記号 H)といい、圧力一定のもとで化学反応に伴って放出または吸収される熱量を反応エンタルピーという。反応エンタルピーは、生成物がもつエンタルピーと反応物がもつエンタルピーの差であるエンタルピー変化 ΔH で表される。

$$\Delta H = (\text{生成物がもつエンタルピー}) - (\text{反応物がもつエンタルピー})$$

したがって、熱を放出しながら進む反応(発熱反応)では $\Delta H < 0$ となり、熱を吸収しながら進む反応(吸熱反応)では、 $\Delta H > 0$ となる。

$\Delta H < 0$ の反応…発熱反応

$\Delta H > 0$ の反応…吸熱反応

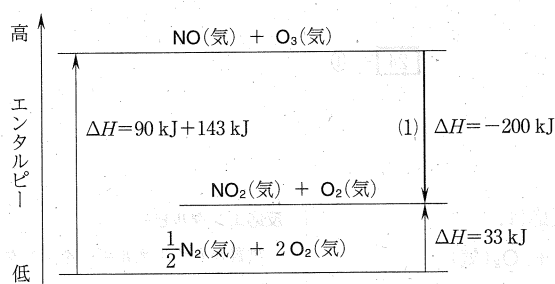
生成エンタルピー

化合物 1 mol がその成分元素の単体(25℃、1.013×10⁵ Pa で最も安定な同素体)から生成するときの反応エンタルピー。

反応エンタルピーと反応に関与する物質の生成エンタルピーには、次の関係がある。

反応エンタルピー

$$\begin{aligned} &= (\text{生成物の生成エンタルピーの総和}) \\ &\quad - (\text{反応物の生成エンタルピーの総和}) \end{aligned}$$



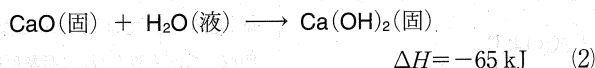
25 … ①

問2 反応エンタルピー，温度変化と熱量

ご飯の比熱を $3.0 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ とすると， 20°C のご飯 150 g を 46°C に温めるために必要な熱量は，

$$3.0 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K}) \times 150 \text{ g} \times (46 - 20) \text{ K} = 11700 \text{ J} = 11.7 \text{ kJ}$$

式(2)の反応では，酸化カルシウム(生石灰) CaO 1 mol あたり 65 kJ の熱が発生する。



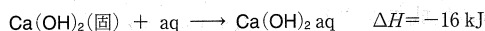
よって，必要な CaO (式量 56) の質量を $x \text{ (g)}$ とし，式(2)の発熱量の 50 % がご飯の加熱に用いられるものとする，ご飯の加熱に用いられる熱量について次式が成り立つ。

$$65 \text{ kJ/mol} \times \frac{x \text{ (g)}}{56 \text{ g/mol}} \times \frac{50}{100} = 11.7 \text{ kJ}$$

$$x = 20.16 \text{ g} \doteq 20 \text{ g}$$

[補足]

CaO と水の混合において，水の量が多いと，生じた水酸化カルシウム(消石灰) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の一部または全部が水に溶解することが考えられる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の水への溶解エンタルピーは -16 kJ/mol であり， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が水に溶解すると，さらに発熱する。



なお，溶解エンタルピーは，物質 1 mol が多量の溶媒に溶解するときのエンタルピー変化である。

[参考]

駅などで販売されている加熱式の容器を用いた弁当には，二重底になった容器の底に生石灰とビニール袋に入った水が備えられており，袋につながったひもを引っ張ると袋が破れ，生石灰と水が混合して発熱し，弁当を加熱する仕掛けになっているものがある。

26 … ⑥

問3 鉛蓄電池

a 充電によって繰り返し使用できる電池を二次電池，充電によって繰り返し使用できない電池を一次電池という。

ア～エのうち，二次電池であるものはウのニッケル水素電池とエのリチウムイオン電池である。ニッケル水素電池は，デジタル

比熱

物質 1 g の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱量 $(\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K}))$ 。物質の温度を上げるために必要な熱量は，

$$\text{熱量}(\text{J}) = \text{比熱}(\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})) \times \text{質量}(\text{g}) \times \text{温度変化}(\text{K})$$

カメラなどの各種の電子機器やハイブリッド車に利用されている。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、ハイブリッド車、電気自動車などに広く利用されている。

アのアルカリマンガン乾電池とイの酸化銀電池(銀電池)は一次電池である。アルカリマンガン乾電池は、日常的に広く利用されている。酸化銀電池は、ボタン型の電池として腕時計や電子体温計などに用いられている。

[参考]

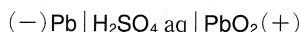
名 称	電池の構成		
	負極活物質	電解質	正極活物質
アルカリマンガン乾電池	Zn	KOH aq	MnO ₂
酸化銀電池(銀電池)	Zn	KOH aq	Ag ₂ O
ニッケル水素電池	MH 注1	KOH aq	NiO(OH)
リチウムイオン電池 注2	Li _x C	リチウム塩 +有機溶媒	Li(1-x)CoO ₂

注1 MHは水素吸蔵合金(可逆的に水素を吸収・放出できる合金)

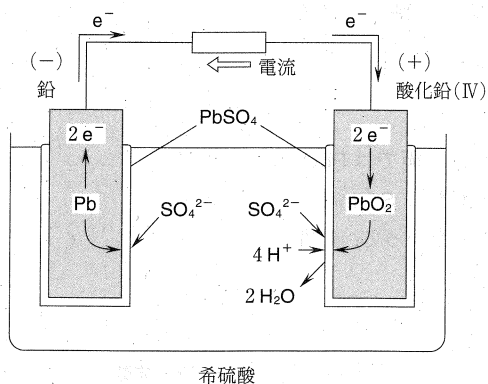
注2 リチウムイオン電池の活物質の組成は複雑なため、決まった組成式で表すことは困難である。

27...⑥

b 鉛蓄電池は、鉛 Pb を負極活物質、酸化鉛(Ⅳ) PbO₂ を正極活物質、希硫酸を電解液とする二次電池であり、自動車のバッテリーとして用いられている。



鉛蓄電池を放電すると、負極では Pb が酸化され、正極では PbO₂ が還元され、いずれも硫酸鉛(Ⅱ) PbSO₄ に変化する。生じた PbSO₄ は水に難溶なため、両極板に付着する。したがって、放電に伴い両極板の質量は増加する。また、電池全体の質量は変化しないため、両極板の質量の増加量の和の分だけ電解液の質量は減少する。



鉛蓄電池の放電の様子

放電時に負極と正極で起こる反応は、次の電子 e⁻ を含む反応式で表される。

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。

例: マンガン乾電池, アルカリマンガン乾電池, 空気亜鉛電池など

二次電池(蓄電池) 充電により元の状態に戻ることができる電池。

例: 鉛蓄電池, リチウムイオン電池, ニッケル水素電池など

負極 外部回路へ電子が流れ出す電極。酸化反応が起こる。

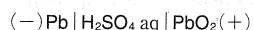
正極 外部回路から電子が流れ込む電極。還元反応が起こる。

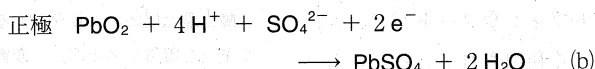
外部回路を電子は負極から正極に流れ、電流は正極から負極に流れる。

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、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。

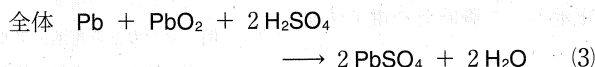
鉛蓄電池

負極に鉛、正極に酸化鉛(Ⅳ)、電解液に希硫酸を用いた二次電池(起電力: 2.0 V)。自動車に用いられている。

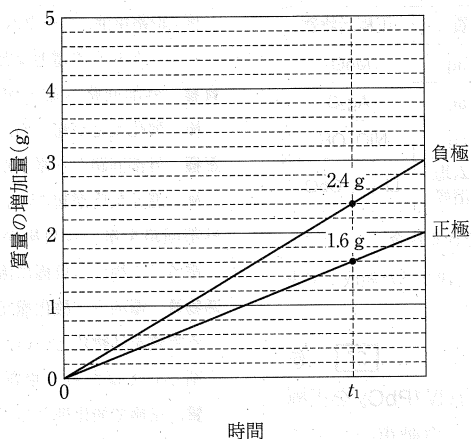




式(a)+式(b)より、問題文で与えられた電池全体の反応を表す式(3)の化学反応式が得られる。



問題の図1より、時間 t_1 における負極の質量の増加量は2.4 gであり、正極の質量の増加量は1.6 gである。



負極と正極の質量の増加量の和は、電解液(希硫酸)の質量の減少量に等しいので、時間 t_1 における電解液の質量は、

$$100 \text{ g} - (2.4 \text{ g} + 1.6 \text{ g}) = 96 \text{ g}$$

鉛蓄電池の放電により外部回路を流れた e^- の物質量は、負極または正極の質量の増加量から、次のように求めることができる。

式(a)より、流れた e^- 2 mol あたり、負極では Pb 1 mol が PbSO_4 1 mol に変化するので、負極の質量は、S 1 mol と O 4 mol の質量の和に相当する 96 g 増加する。したがって、時間 t_1 で流れた e^- の物質量は、

$$2 \text{ mol} \times \frac{2.4 \text{ g}}{96 \text{ g}} = 0.050 \text{ mol}$$

または、式(b)より、流れた e^- 2 mol あたり、正極では PbO_2 1 mol が PbSO_4 1 mol に変化するので、正極の質量は、S 1 mol と O 2 mol の質量の和に相当する 64 g 増加する。したがって、時間 t_1 で流れた e^- の物質量は、

$$2 \text{ mol} \times \frac{1.6 \text{ g}}{64 \text{ g}} = 0.050 \text{ mol}$$

よって、時間 t_1 で流れた電気量は、

$$\begin{aligned} 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} \times 0.050 \text{ mol} &= 4.825 \times 10^3 \text{ C} \\ &\doteq 4.8 \times 10^3 \text{ C} \end{aligned}$$

ファラデー定数

電子 1 mol のもつ電気量の絶対値。

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

$$\text{電気量 (C)} = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

$$\times \text{電子の物質量 (mol)}$$

[別解]

電解液の質量は、次のように計算して求めることもできる。

式(a), (b)および式(3)より, 流れた e^- 1 mol あたり電解液では硫酸 H_2SO_4 (分子量 98) 1 mol が減少し, 水 H_2O (分子量 18) 1 mol が増加するので, 時間 t_1 における電解液の質量は,

$$\begin{aligned} & 100\text{ g} - 98\text{ g/mol} \times 0.050\text{ mol} + 18\text{ g/mol} \times 0.050\text{ mol} \\ & = 100\text{ g} - 4.0\text{ g} = 96\text{ g} \end{aligned}$$

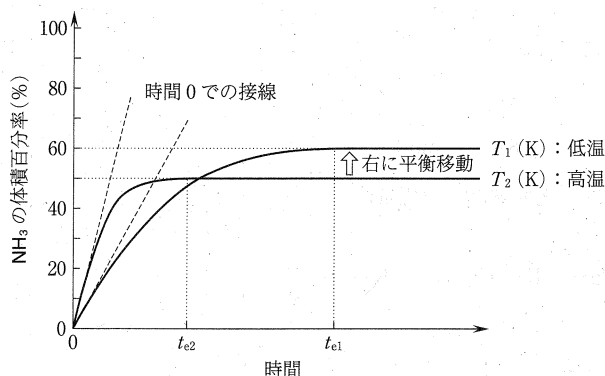
28 … ②

問 4 化学平衡と反応速度

触媒存在下, 圧力 P (Pa), 温度 T_1 (K) または T_2 (K) において, $3n$ (mol) の窒素 N_2 と $9n$ (mol) の水素 H_2 からアンモニア NH_3 が生成する式(4)の反応を行わせた。



a 一般に, 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反応物の分子の割合が大きくなるので, 反応速度は大きくなる。問題の図 2 より, 時間 0 での接線の傾きを比較すると, T_1 よりも T_2 の方が大きいので, T_2 の方が反応初期の NH_3 の生成速度が大きいことがわかる。よって, 温度は T_1 よりも T_2 の方が高い。



[補足]

圧力一定で温度を高くすると, 気体の体積は大きくなり, 濃度は小さくなるが, 大きいエネルギーをもつ分子の割合が増加する影響の方が大きいので, 反応速度は大きくなる。

ルシャトリエの原理より, 温度を高くすると吸熱反応の方向に平衡が移動し, 温度を低くすると発熱反応の方向に平衡が移動する。 T_1 および T_2 において, NH_3 の体積百分率が変化しなくなるのは, 平衡状態に到達した時間(上記の図の t_{e1} および t_{e2})以降である。このときの NH_3 の体積百分率は T_2 (50%) よりも T_1 (60%) の方が大きい。したがって, 圧力 P (Pa), 温度 T_2 での平衡状態から圧力を保ったまま温度を T_1 に下げると, 式(4)の平衡は NH_3 が生成する右(正反応の方向)に移動することがわかる。よって, ルシャトリエの原理より, 式(4)の正反応は発熱反応であ

反応速度を変化させる因子

- ・濃度…反応物の濃度を大きくすると, 粒子どうしの衝突回数が増えるので, 反応速度は大きくなる。
- ・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…触媒を加えると, 反応経路が変わり活性化エネルギーが小さくなるので, 反応速度は大きくなる。

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。
- ・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。

る。(同様にして、 T_1 での平衡状態から T_2 に上げると、平衡は左(逆反応の方向)に移動するので、逆反応は吸熱反応であることがわかる。)

[補足]

NH_3 の工業的製法であるハーバー・ボッシュ法では、 N_2 と H_2 を原料とし、四酸化三鉄 Fe_3O_4 を主成分とする触媒を用いて、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 、 $1\times 10^7\sim 3\times 10^7\text{ Pa}$ 程度の条件で NH_3 が合成される。

29 … ③

b 平衡状態に達するまでに反応した N_2 の物質量を x (mol)とすると、平衡状態での物質量は次のように表される。

	N_2	$+ 3\text{H}_2$	$\rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	合計
反応前	$3n$	$9n$	0	$12n$
変化量	$-x$	$-3x$	$+2x$	$-2x$
平衡時	$3n-x$	$9n-3x$	$2x$	$12n-2x$ (mol)

温度 T_2 での平衡状態における NH_3 の体積百分率^(注)は50%であることから、

$$\frac{2x}{12n-2x} = \frac{50}{100}$$

$$x = 2n \text{ (mol)}$$

よって、平衡状態での物質量は次のようになる。

	N_2	$+ 3\text{H}_2$	$\rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	合計
平衡時	n	$3n$	$4n$	$8n$ (mol)

平衡状態における混合気体の体積を V (L)とすると、理想気体の状態方程式より、

$$P \text{ (Pa)} \times V \text{ (L)} = 8n \text{ (mol)} \times R \text{ (Pa}\cdot\text{L/(K}\cdot\text{mol))} \times T_2 \text{ (K)}$$

$$V = \frac{8nRT_2}{P} \text{ (L)}$$

(注) 気体の体積百分率は、同温・同圧での体積を用いて算出される。アボガドロの法則より、同温・同圧の気体の体積は気体の種類によらず物質量に比例するので、気体の体積百分率は物質量の百分率と等しい。

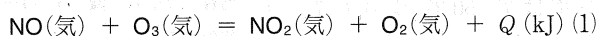
30 … ③

旧課程生用

第6問 物質の変化

問1 反応熱の計算

一酸化窒素 NO (気)とオゾン O_3 (気)の反応の熱化学方程式は、



NO (気)、 O_3 (気)、二酸化窒素 NO_2 (気)の生成熱に関する熱化学方程式は、

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