

化学

1 化学結合, 結晶

【解答】

問1	あ	静電気(クーロン)	い	自由	問2	①	Ar	②	Ne
問3	(1)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	(2)	$\text{N}\equiv\text{N}\cdot$	(3)	H_2O			
問4	(1)	配位	(2)	(ウ)					
問5	(1)	体心立方格子	(2)	8個	(3)	$a = \frac{4\sqrt{3}}{3} r$	(4)	$5.3 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$	

【配点】 (25点)

問1 各2点×2 問2 各1点×2 問3 (1) 2点 (2) 2点 (3) 2点

問4 (1) 2点 (2) 2点 問5 (1) 2点 (2) 2点 (3) 2点 (4) 3点

【出題のねらい】

化学結合および物質の構造についての知識の確認と, リチウムを題材とした結晶構造に関する理解を試す問題である。

【解説】

問1 **あ** 一般に, 陽性の強い金属元素と, 陰性の強い非金属元素とが化合物を形成するとき, 金属元素の原子が価電子を放出して陽イオンになり, 非金属元素の原子が電子を受け取って陰イオンになる。こうしてできた陽イオンと陰イオンが静電気力(クーロン力)によって結びつく。このような結合をイオン結合という。

い 金属の結晶では, 金属原子どうしが金属結合で結びついている。金属結合では, 各原子の価電子が特定の原子の間で共有されるのではなく, 結晶内のすべての原子によって共有されていると考えることができる。このような価電子を自由電子という。

問2 原子は, 原子番号が最も近い希ガスの原子と同様の安定な電子配置をとる傾向がある。K原子の電子配置はK(2)L(8)M(8)N(1)であり, 価電子1個が放出されると, Ar原子と同じ安定な電子配置K(2)L(8)M(8)となるため, K原子は K^+ になりやすい。また, Cl原子の電子配置はK(2)L(8)M(7)であり, 電子1個を受け取って, Ar原子と同じ安定な電子配置K(2)L(8)M(8)となるため, Cl原子は Cl^- になりやすい。

H_2O 分子は, H原子とO原子が対電子を1個ずつ出し合って電子対を形成し, これを2原子間で共有して結びついている。このような結合を共有結合という。 H_2O 分子中のH原子はHe原子と, O原子はNe原子と同様の安定な電子配置となっている。

【ポイント】

化学結合

- イオン結合: 一般に, 金属元素の原子と非金属元素の原子との結合
- 共有結合: 一般に, 非金属元素の原子どうしの結合
- 金属結合: 金属元素の原子どうしの結合

価電子

原子がイオンになったり, 結合したりするときに重要なはたらきをする電子。一般に, 最外殻電子が価電子のはたらきをする。希ガスの原子は, イオンになったり, 結合したりしにくいので, 価電子の数は0とする。

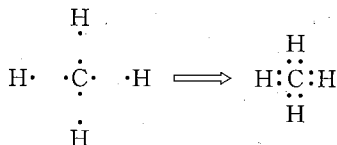
電子配置

- (1) 電子殻は内側から, K, L, M, N殻...とよばれる。
- (2) 電子は内側の電子殻から順に収容されていく。
- (3) 電子殻に収容される電子の最大数は, K殻: 2個, L殻: 8個, M殻: 18個, N殻: 32個...である。
- (4) 最外殻電子数は8を超えない。(K殻は2を超えない)

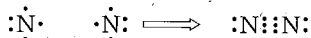
問3 問題の4種類の物質の分子は、H、C、N、O原子のいずれかが共有結合してできた分子である。H、C、N、O原子の電子式を次に示す。



(1) CH₄分子では、C原子とH原子が不対電子を1個ずつ出し合って4組の共有電子対を形成して結合している。



(2) 1組の共有電子対を1本の線で表したものを価標といい、価標を用いて分子の結合状態を示した化学式を構造式という。N₂分子では、2個のN原子が不対電子を3個ずつ出し合って3組の共有電子対をつくり、これらを共有して三重結合が形成されている。

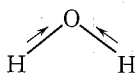


4種類の物質の分子について、分子式、電子式、構造式および分子の形を次に示す。

名称	分子式	電子式	構造式	分子の形
水	H ₂ O	$\text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}:\text{H}$	H—O—H	折れ線形
窒素	N ₂	$:\text{N}:::\text{N}:$	N≡N	直線形
メタン	CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	正四面体形
二酸化炭素	CO ₂	$:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}::\text{C}::\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}$	O=C=O	直線形

(3) 異なる元素の原子が共有結合する場合、共有電子対は電気陰性度がより大きい原子の方に引きつけられ、電荷の偏りが生じる。これを、結合に極性があるという。分子全体で電荷の偏りがある場合は極性分子となるが、分子中のそれぞれの結合の極性が打ち消し合う場合は、分子全体で電荷の偏りがなくなり無極性分子となる。以下の図において、矢印→は電子が引きつけられる方向を表している。

H₂O分子は折れ線形であり、2個のO—H結合の極性は互いに打ち消し合わないため、極性分子となる。



N₂分子は、同じ元素の原子が結合しているため、結合に極性がなく、無極性分子である。

CH₄分子は正四面体形であり、4個のC—H結合の極性が互い

電子式

最外殻電子を、元素記号のまわりに点で示した式。

電気陰性度

原子が結合するとき、それぞれの原子が結合に使われる電子を引きつける強さを相対的に示す尺度。結合をつくりにくい希ガスについては定義されない。

結合の極性

共有結合をしている2原子間の電荷の偏り。2原子の電気陰性度の差が大きいほど結合の極性は大きい。

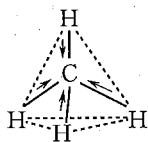
無極性分子

分子内の結合に極性がない分子。または、分子内の結合には極性があるが、その極性が互いに打ち消し合って分子全体では極性をもたない分子。

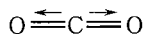
極性分子

分子内の結合に極性があり、分子内での極性が打ち消し合わず、分子全体で極性をもつ分子。

に打ち消し合うため、無極性分子となる。

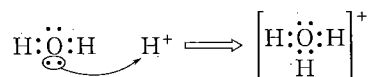


CO₂分子は直線形であり、2個のC=O結合の極性が互いに打ち消し合うため、無極性分子となる。

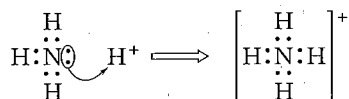


以上より、極性分子はH₂Oである。

問4 (1) オキシニウムイオンH₃O⁺では、H₂O分子のO原子上の非共有電子対がH⁺に提供されて、配位結合が形成されている。この配位結合は、原子間で電子対を共有するという点では共有結合の一種である。

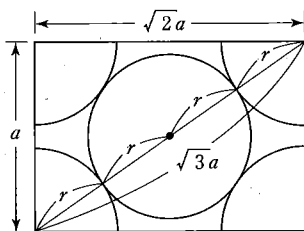
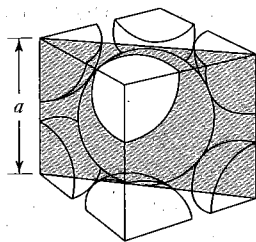


(2) アンモニウムイオンNH₄⁺では、NH₃分子のN原子上の非共有電子対がH⁺に提供されて、配位結合が形成されている。



(NH₄)₂SO₄はNH₄⁺とSO₄²⁻からなるので、配位結合が含まれる。

- 問5 (1) 問題文の図に示される結晶格子は体心立方格子である。
 (2) 体心立方格子において、立方体の中心に位置する原子は、立方体の各頂点に位置する原子と接している。よって、体心立方格子では、1個の原子に接している原子の数は8個である。
 (3) 次の図は、体心立方格子を立方体の対角線を含む面で切断したときの断面図である。



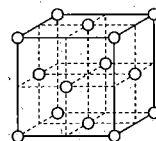
断面図

断面図より、

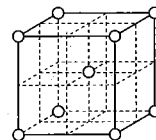
$$\sqrt{3}a = 4r \quad \text{よって、} \quad a = \frac{4\sqrt{3}}{3}r$$

金属の結晶構造と単位格子中の原子数

面心立方格子



体心立方格子



	単位格子中の原子数
面心立方格子	4
体心立方格子	2

(4) 立方体の頂点に位置する原子は単体格子中に正味 $\frac{1}{8}$ 個含まれ、立方体の中心に位置する原子は正味 1 個含まれるので、この単体格子 1 個あたりに含まれる Li 原子の数は、

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

結晶の密度 d [g/cm³] は次のように計算できる。

$$d = \frac{\text{単体格子中の原子の質量の総和 [g]}}{\text{単体格子の体積 [cm}^3\text{]}}$$

Li (モル質量 6.9 g/mol) 原子 1 個の質量は、

$$\frac{6.9 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} = \frac{6.9}{6.0} \times 10^{-23} \text{ g}$$

単体格子の体積は、

$$(0.35 \times 10^{-9} \text{ m})^3 = (3.5 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 4.3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

よって、Li の結晶の密度は、

$$\frac{\frac{6.9}{6.0} \times 10^{-23} \text{ g} \times 2}{4.3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 5.34 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3 \approx 5.3 \times 10^{-1} \text{ g/cm}^3$$

2 酸・塩基・塩, pH

【解答】

I	問1	(1)	HNO ₃	(2)	Ca(OH) ₂	問2	(イ)	(オ)
	問3	CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O ⇌ CH ₃ COOH + OH ⁻						
II	問4	13.0	問5	2.5 × 10 ⁻²	問6	(イ)	(エ)	
	問7	ν _A : ν _D = 11 : 9						

【配点】 (25点)

I 問1 (1) 2点 (2) 2点 問2 各2点×2 問3 3点

II 問4 3点 問5 3点 問6 各2点×2 問7 4点

【出題のねらい】

I 酸・塩基の分類, 塩の水溶液の性質, 塩の加水分解に関する理解度を確認する問題である。

II 水素イオン濃度, pHの計算に関する理解度を確認する問題である。

【解説】

I

問1 6種類の物質は, 酸・塩基の強弱と価数で次のように分類できる。

	強酸	弱酸
1 価	硝酸 HNO ₃	
2 価		シュウ酸 硫化水素 (COOH) ₂ H ₂ S

	強塩基	弱塩基
1 価	水酸化カリウム KOH	アンモニア NH ₃
2 価	水酸化カルシウム Ca(OH) ₂	

問2 塩の水溶液の性質は, 多くの場合, 次のように判断できる。強酸と強塩基からなる塩は中性, 弱酸と強塩基からなる塩は塩基性, 強酸と弱塩基からなる塩は酸性を示す。

(ア) Na₂CO₃ は, H₂CO₃ (弱酸) と NaOH (強塩基) からなる塩であり, その水溶液は塩基性を示す。

(イ) NH₄Cl は, HCl (強酸) と NH₃ (弱塩基) からなる塩であり, その水溶液は酸性を示す。

(ウ) KCl は, HCl (強酸) と KOH (強塩基) からなる塩であり, その水溶液は中性を示す。

(エ) NaHCO₃ は, H₂CO₃ (弱酸) と NaOH (強塩基) からなる塩で

【ポイント】

酸・塩基の強弱

強酸

HCl, HNO₃, H₂SO₄ など

弱酸

CH₃COOH, (COOH)₂ など

強塩基

NaOH, KOH, Ca(OH)₂

Ba(OH)₂ など

弱塩基

NH₃ など

塩の水溶液

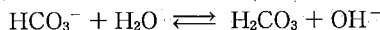
一般に, 塩の水溶液の性質は次のように判断できる。

強酸と強塩基からなる塩…中性

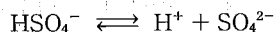
弱酸と強塩基からなる塩…塩基性

強酸と弱塩基からなる塩…酸性

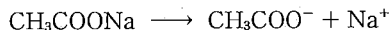
あり、その水溶液は塩基性を示す。これは、 NaHCO_3 の電離で生じた HCO_3^- が次のように加水分解して OH^- を生じるためである。



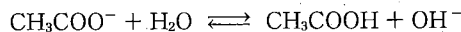
(オ) NaHSO_4 は、2価の強酸である H_2SO_4 の半分が中和されて生じた塩であり、その水溶液は酸性を示す。これは、 NaHSO_4 の電離で生じた HSO_4^- が、さらに次のように電離して H^+ を生じるためである。



問3 酢酸ナトリウム CH_3COONa は、次のように水溶液中で電離し、



さらに、 CH_3COO^- が次のように加水分解するため、塩基性を示す。



II

問4 NaOH は1価の強塩基であるから、 0.10 mol/L の NaOH 水溶液(水溶液D)の $[\text{OH}^-]$ は、

$$[\text{OH}^-] = 0.10 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \text{ だから、}$$

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}} \\ &= 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 13.0$$

問5 水溶液C中の CH_3COOH の電離度を α とすると、

$$[\text{H}^+] = 0.040 \text{ mol/L} \times \alpha$$

この水溶液のpHが3.0だから、

$$0.040 \text{ mol/L} \times \alpha = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\alpha = 2.5 \times 10^{-2}$$

問6 (ア) 誤り。水溶液Aと水溶液Bを $V[\text{L}]$ ずつ混合したとすると、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{0.10 \text{ mol/L} \times V[\text{L}] + 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times V[\text{L}]}{V[\text{L}] + V[\text{L}]} \\ &= 5.05 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

よって、混合した水溶液のpHは2.0にならない。

(イ) 正しい。水溶液Aを20倍に希釈すると、

$$[\text{H}^+] = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{1}{20} = 2^{-1} \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2^{-1} \times 10^{-2}) = 2 + \log_{10} 2 = 2.30 \doteq 2.3$$

(ウ) 誤り。水溶液Bは酸性であり、どれだけ水で薄めても $\text{pH} = 7.0$ (中性)に近づくだけであり、 $\text{pH} = 8.0$ (塩基性)の水溶液

水のイオン積

$$\text{水のイオン積 } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$25^\circ\text{C} \text{ では、} K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$$

pH(水素イオン指数)

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

$$[\text{H}^+] = 10^{-a} (\text{mol/L}) \text{ のとき、} \text{pH} = a$$

$c (\text{mol/L})$ の酸の水溶液の $[\text{H}^+]$

n 価の強酸の水溶液では、強酸が完全に電離していると考えて、

$$[\text{H}^+] = c \times n (\text{mol/L})$$

1価の弱酸の水溶液では、弱酸の電離度を α とすると、

$$[\text{H}^+] = c \times \alpha (\text{mol/L})$$

にはならない。

(イ) 正しい。pH = $-\log_{10}[\text{H}^+]$ だから、pH が同じであれば、水溶液中の $[\text{H}^+]$ は等しい。

(オ) 誤り。水溶液 D 10 mL を完全に中和するのに必要な水溶液 B の体積を v [mL] とすると、

$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 1 \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{v}{1000} \text{ [L]}$$

$$v = 1000 \text{ mL}$$

水溶液 D 10 mL を完全に中和するのに必要な水溶液 C の体積を v' [mL] とすると、

$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 1 \times 0.040 \text{ mol/L} \times \frac{v'}{1000} \text{ [L]}$$

$$v' = 25 \text{ mL}$$

よって、水溶液 D 10 mL を完全に中和するのに必要な水溶液 B の体積と水溶液 C の体積は等しくない。

問7 混合後の水溶液の pH が 2.0 (酸性) であることから、水溶液 A v_A [L] に含まれていた H^+ の物質量は水溶液 D v_D [L] に含まれていた OH^- の物質量より多いことがわかる。よって、混合後の水溶液の $[\text{H}^+]$ について、

$$[\text{H}^+] = \frac{0.10 \text{ mol/L} \times v_A \text{ [L]} - 0.10 \text{ mol/L} \times v_D \text{ [L]}}{v_A \text{ [L]} + v_D \text{ [L]}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

これより、

$$9v_A = 11v_D \quad \text{よって、} \quad v_A : v_D = 11 : 9$$

中和の量的関係

酸が放出する H^+ の物質量 [mol]

= 塩基が受け取る H^+ の物質量 [mol]

(塩基が放出する OH^- の物質量 [mol])

n 価の酸の c [mol/L] 溶液 v [mL] と、

n' 価の塩基の c' [mol/L] 溶液 v' [mL] が

過不足なく中和反応するとき、

$$n \times c \times \frac{v}{1000} = n' \times c' \times \frac{v'}{1000}$$

3 酸化還元

【解答】

問1	a	酸化	b	還元	問2	あ	-1	い	-2
問3	A	$2H^+ + 2e^-$							
	B	$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$							
問4	(1)	(ア)	(2)	(イ)	(3)	$2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$	(4)	③	
問5	(1)	$2KMnO_4 + 5(COOH)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$							
	(2)	$2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$							

【配点】 (25点)

問1 各1点×2 問2 各1点×2 問3 A 2点 B 3点

問4 (1) 2点 (2) 2点 (3) 3点 (4) 2点 問5 (1) 3点 (2) 4点

【出題のねらい】

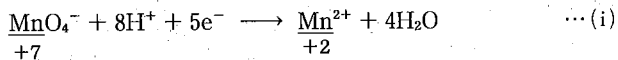
酸化還元反応，滴定実験に関する知識および思考力を問う問題である。

【解説】

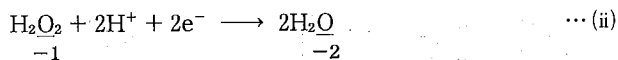
問1 酸化剤は、「相手を酸化し，自身は還元される」物質で，還元剤は、「相手を還元し，自身は酸化される」物質である。

電子 e^- の授受に着目すると，「 e^- を受け取る」ことが還元されることであり，「 e^- を失う」ことが酸化されることだから，酸化剤は相手から e^- を奪い，還元剤は相手に e^- を与える物質である。

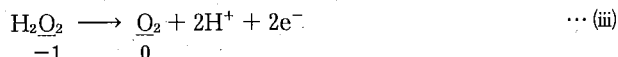
問2，3 $KMnO_4$ 水溶液中の MnO_4^- は酸性条件下で，(i)式のように酸化剤としてはたらく。



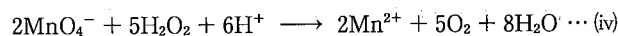
H_2O_2 は酸性条件下で，通常(ii)式のように酸化剤としてはたらく。



しかし，酸性条件下で MnO_4^- と反応するときは，(iii)式のように還元剤としてはたらく。



(i)式×2+(iii)式×5より， e^- を消去すると，次のイオン反応式が得られる。



問4 (1) 図の(ア)はコニカルビーカー，(イ)はメスフラスコ，(ウ)はホールビペット，(エ)はビュレットである。

【ポイント】

酸化数の決め方

- ①単体を構成する原子…0
- ②化合物や多原子イオンを構成する原子
アルカリ金属原子，H原子…+1
2族，12族の原子…+2
Al原子…+3
O原子…-2

(ただし，過酸化物中のO原子は-1)

他の原子は，

化合物の場合；酸化数の総和 = 0

多原子イオンの場合；

酸化数の総和 = 符号を付けた価数より算出する。

(2) MnO_4^- の水溶液は赤紫色であり、反応により生成する Mn^{2+} の希薄水溶液はほぼ無色である。無色の H_2O_2 水溶液に KMnO_4 水溶液を滴下していくと、溶液中に H_2O_2 が残っている間は滴下した MnO_4^- が反応して Mn^{2+} になるため MnO_4^- の赤紫色が消失するが、 H_2O_2 が反応してなくなってしまうと、滴下した MnO_4^- の赤紫色が消えなくなる。よって、無色の溶液がわずかに赤味を帯びたところを滴定の終点とする。

(3) (iv) 式より、5 mol の H_2O_2 と 2 mol の MnO_4^- が過不足なく反応するので、求める H_2O_2 水溶液のモル濃度を x [mol/L] とすると、

$$x \text{ [mol/L]} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} : 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{16.0}{1000} \text{ L} = 5 : 2$$

$$x \text{ [mol/L]} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times 2 = 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{16.0}{1000} \text{ L} \times 5$$

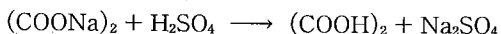
$$x = 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

(4) ①のホールピペットの内壁が純水でぬれたまま使用した場合、はかり取った H_2O_2 の物質量が少なくなるため、 KMnO_4 水溶液の滴下量は 16.0 mL よりも小さくなる。

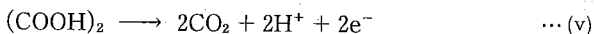
②のコニカルピーカーの内壁が純水でぬれたまま使用しても、コニカルピーカー内にはかり取った H_2O_2 の物質量は変わらないので、滴下量も 16.0 mL と変わらない。

③のビュレットの内壁が純水でぬれたまま使用した場合、滴下する KMnO_4 水溶液の濃度が 0.050 mol/L よりも小さくなるため、滴下量は 16.0 mL よりも大きくなる。

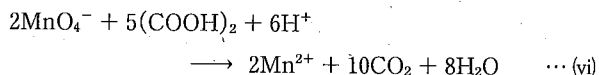
問5 (1) $(\text{COONa})_2$ は硫酸を加えて酸性にすると、次の反応によってシュウ酸 $(\text{COOH})_2$ になる。



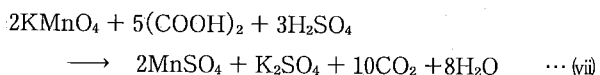
$(\text{COOH})_2$ は次のように還元剤としてはたらく。



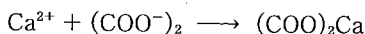
(i) 式 $\times 2 +$ (v) 式 $\times 5$ より、 e^- を消去すると、次のイオン反応式が得られる。



(vi) 式の両辺に、 2K^+ と 3SO_4^{2-} を加えると、次の化学反応式が得られる。



(2) Ca^{2+} を含む水溶液に $(\text{COO}^-)_2$ を含む水溶液を加えると、水に難溶のシュウ酸カルシウム $(\text{COO})_2\text{Ca}$ の白色沈殿が生じる。



試料水中の Ca^{2+} のモル濃度を y [mol/L] とすると、試料水

酸化剤・還元剤のはたらきを表す反応式(半電池反応式)の作り方

① 酸化剤、還元剤の反応前(左辺)、反応後(右辺)の化学式を書く。

この時、酸化数が変化した原子の数を両辺で等しくすること。

② 両辺の酸素原子の数を、 H_2O を加えることにより等しくする。

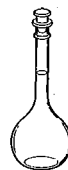
③ 両辺の水素原子の数を、 H^+ を加えることにより等しくする。

④ 両辺の電荷を、 e^- を加えることにより等しくする。

滴定実験で用いる実験器具

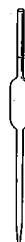
メスフラスコ

一定体積の溶液を調製するとき用いる。内部が水でぬれていてもそのまま使用してよい。



ホールピペット

一定体積の液体を正確にはかり取るときに用いる。内部が水でぬれているときは、使用する溶液で内部を2~3回すすいで(共洗いして)から使用する。



ビュレット

滴下した溶液の体積をはかる器具。内部が水でぬれているときは、使用する溶液で内部を2~3回すすいで(共洗いして)から使用する。



10.0 mL と $(\text{COONa})_2$ 水溶液 40.0 mL を混合したのちの上澄み液
50.0 mL 中には、

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{40.0}{1000} \text{ L} - y \text{ [mol/L]} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = \left(0.10 \times \frac{40.0}{1000} - y \times \frac{10.0}{1000} \right) \text{ [mol]}$$

の $(\text{COONa})_2$ が残っている。

この上澄み液 10.0 mL をはかりとって、 H_2SO_4 を加えたことにより生じた $(\text{COOH})_2$ の物質量は、

$$\left(0.10 \times \frac{40.0}{1000} - y \times \frac{10.0}{1000} \right) \text{ [mol]} \times \frac{10.0 \text{ mL}}{50.0 \text{ mL}}$$

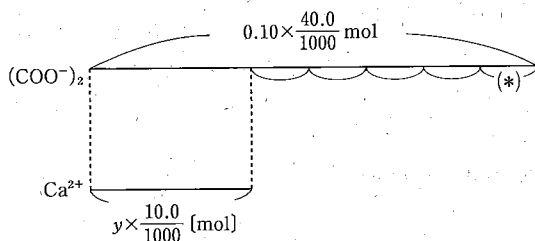
となる。④式より、5 mol の $(\text{COOH})_2$ と 2 mol の KMnO_4 が過不足なく反応するので、

$$\left(0.10 \times \frac{40.0}{1000} - y \times \frac{10.0}{1000} \right) \text{ [mol]} \times \frac{10.0 \text{ mL}}{50.0 \text{ mL}} : 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{6.0}{1000} \text{ L} = 5 : 2$$

$$\left(0.10 \times \frac{40.0}{1000} - y \times \frac{10.0}{1000} \right) \text{ [mol]} \times \frac{10.0 \text{ mL}}{50.0 \text{ mL}} \times 2 = 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{6.0}{1000} \text{ L} \times 5$$

$$y = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

【参考】この反応の量的関係を図に示すと、次のようになる。



上の図の(*)部分が、 $\left(0.10 \times \frac{40.0}{1000} - y \times \frac{10.0}{1000} \right) \text{ [mol]} \times \frac{10.0 \text{ mL}}{50.0 \text{ mL}}$ に相当し、

その $\frac{2}{5}$ 倍が滴下した KMnO_4 の物質量になるから、

$$\left(0.10 \times \frac{40.0}{1000} - y \times \frac{10.0}{1000} \right) \text{ [mol]} \times \frac{10.0 \text{ mL}}{50.0 \text{ mL}} \times \frac{2}{5} = 0.050 \times \frac{6.0}{1000} \text{ mol}$$

【別解】上澄み液 50.0 mL の全量を KMnO_4 水溶液で滴定すれば、

$$\text{終点までに要する } \text{KMnO}_4 \text{ 水溶液の体積は } 6.0 \text{ mL} \times \frac{50.0 \text{ mL}}{10.0 \text{ mL}} =$$

30.0 mL になるので、

$$\left(0.10 \times \frac{40.0}{1000} - y \times \frac{10.0}{1000} \right) \text{ [mol]} : 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{30.0}{1000} \text{ L} = 5 : 2$$

$$\left(0.10 \times \frac{40.0}{1000} - y \times \frac{10.0}{1000} \right) \text{ [mol]} \times 2 = 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{30.0}{1000} \text{ L} \times 5$$

$$y = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

4 混合気体・蒸気圧

【解答】

問1	$8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$	問2	22 L	問3	(ア)	(カ)
問4	$2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$	問5	$2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$	問6	1.3 L	
問7	5.7 g	問8	$7.4 \times 10^4 \text{ Pa}$			

【配点】 (25点)

問1 3点 問2 3点 問3 各2点×2 問4 3点 問5 3点
 問6 3点 問7 3点 問8 3点

【出題のねらい】

混合気体と飽和蒸気圧に関する理解度を試す問題である。

【解説】

問1 (操作1)終了後のA内の H_2 の圧力を P [Pa] とすると、

$$P [\text{Pa}] \times 18 \text{ L} \\ = 0.50 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 87) \text{ K} \\ P = 8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

問2 (操作1)終了後のBの内容積を V_{B1} [L] とすると、

$$1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times V_{\text{B1}} [\text{L}] \\ = 0.75 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 87) \text{ K} \\ V_{\text{B1}} = 22.4 \text{ L} \doteq 22 \text{ L}$$

問3 (ア)~(ウ) (操作1)終了後のA内の圧力が $8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ だから、(操作2)でバルブを開くと、A、B内の圧力がともに $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ になるようにAとBの内容積の和が小さくならなければならない。よって、(ア)は正しく、(イ)、(ウ)は誤りである。

なお、(操作2)終了後のBの内容積を V_{B2} [L] とすると、A、B内の混合気体全体について、

$$1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times (18 \text{ L} + V_{\text{B2}} [\text{L}]) \\ = (0.50 + 0.75) \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 87) \text{ K} \\ V_{\text{B2}} = 19.3 \text{ L}$$

(エ)~(カ) バルブを開いてしばらく放置すると、A、B内の気体は拡散して均一な混合気体になるので、A内とB内の圧力は等しくなり、A内とB内の H_2 の分圧も O_2 の分圧も、それぞれ等しくなる。よって、(イ)は誤りで、(カ)が正しい。また、 H_2 よりも O_2 の物質質量の方が大きいので、 H_2 よりも O_2 の分圧の方が大きい。よって、(ウ)は誤りである。

なお、このときの H_2 の分圧 P_{H_2} [Pa] と O_2 の分圧 P_{O_2} [Pa] は、(分圧) = (全圧) × (モル分率) より、

$$P_{\text{H}_2} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.50 \text{ mol}}{(0.50 + 0.75) \text{ mol}} = 4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

【ポイント】

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT$$

P : 圧力, V : 体積, n : 物質質量

T : 絶対温度, R : 気体定数

混合気体について

全圧 = 分圧の総和

分圧 = 全圧 × モル分率

$$\left(\text{モル分率} = \frac{\text{ある成分気体の物質質量}}{\text{混合気体の全物質質量}} \right)$$

同温・同体積では、

物質質量比 = 分圧比

$$P_{O_2} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.75 \text{ mol}}{(0.50 + 0.75) \text{ mol}} = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

問4 混合気体の平均分子量を \bar{M} とすると、

$\bar{M} = (\text{各成分気体の分子量}) \times (\text{モル分率})$ の総和であり、 H_2 の分子量は 2.0、 O_2 の分子量は 32 だから、

$$\begin{aligned} \bar{M} &= 2.0 \times \frac{0.50 \text{ mol}}{(0.50 + 0.75) \text{ mol}} + 32 \times \frac{0.75 \text{ mol}}{(0.50 + 0.75) \text{ mol}} \\ &= 2.0 \times 10 \end{aligned}$$

問5 H_2 の燃焼による各物質の物質質量の変化は、次のようになる。

	$2H_2$	+	O_2	\longrightarrow	$2H_2O$	
反応前	0.50		0.75		0	
変化量	-0.50		-0.25		+0.50	
反応後	0		0.50		0.50	(単位: mol)

(操作3)で、容器内に液体の水が生じていたので、 H_2O は気液平衡の状態であり、水蒸気分圧 P_{H_2O} は 67°C の飽和蒸気圧に等しく、 $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。

なお、容器内に液体の水が生じていることは、次のように確認することができる。

容器内の H_2O がすべて気体であると仮定して、その分圧を p [Pa] とすると、

$$p = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.50 \text{ mol}}{(0.50 + 0.50) \text{ mol}} = 5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

この値は 67°C における水の飽和蒸気圧 $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ より大きい。よって、仮定は誤りであり、 H_2O の一部は凝縮し、気液平衡の状態になっている。したがって、水蒸気分圧は飽和蒸気圧に等しく、 $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。

問6 (操作3)終了後の O_2 の分圧 P_{O_2}' [Pa] は、

$$P_{O_2}' = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} - 2.7 \times 10^4 \text{ Pa} = 7.3 \times 10^4 \text{ Pa}$$

よって、(操作3)終了後のBの内容積を V_{B3} [L] とすると、 O_2 について、

$$\begin{aligned} &7.3 \times 10^4 \text{ Pa} \times (18.0 \text{ L} + V_{B3} \text{ [L]}) \\ &= 0.50 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 67) \text{ K} \\ &V_{B3} = 1.32 \text{ L} \approx 1.3 \text{ L} \end{aligned}$$

問7 [解法1] (操作3)終了後の容器内の水蒸気物質質量を x [mol] とすると、

$$\begin{aligned} &2.7 \times 10^4 \text{ Pa} \times (18.0 + 1.32) \text{ L} \\ &= x \text{ [mol]} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 67) \text{ K} \\ &x = 0.184 \text{ mol} \end{aligned}$$

よって、液体の H_2O (モル質量 18.0 g/mol) の質量 [g] は、

$$18.0 \text{ g/mol} \times (0.50 - 0.184) \text{ mol} = 5.68 \text{ g} \approx 5.7 \text{ g}$$

[解法2] 混合気体中の成分気体については、(分圧比) = (物質質量比)

気液平衡

単位時間あたり、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。

飽和蒸気圧

ある物質の液体と気体が共存して気液平衡の状態にあるときの圧力。

飽和蒸気圧は、温度だけで決まり、共存する液体や気体の量によらない。

液体が存在するかどうかの判定

P : すべて気体として存在すると仮定したときに示す圧力

P_0 : 飽和蒸気圧

とすると、

$P > P_0$: 液体が存在。気液平衡のとき、気体の圧力は P_0 となる。

$P \leq P_0$: 液体が存在しない。気体の圧力は P となる。

が成り立つので、

$$7.3 \times 10^4 \text{ Pa} : 2.7 \times 10^4 \text{ Pa} = 0.50 \text{ mol} : x \text{ [mol]}$$

$$x = 0.184 \text{ mol}$$

よって、液体の H_2O (モル質量 18.0 g/mol) の質量 [g] は、

$$18.0 \text{ g/mol} \times (0.50 - 0.184) \text{ mol} = 5.68 \text{ g} \doteq 5.7 \text{ g}$$

問 8 67°C から 47°C に温度を下げたので、 H_2O は気液平衡の状態であり、水蒸気分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は 47°C の飽和蒸気圧 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ に等しい。

B の内容積が 0 L でないと仮定すると、容器内の混合気体の全圧は $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ だから、 O_2 の分圧を g' [Pa] とすると、

$$g' = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} - 1.0 \times 10^4 \text{ Pa} = 9.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

このとき、A と B の内容積の和を v [L] とすると、 O_2 について、

$$9.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times v \text{ [L]}$$

$$= 0.50 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 47) \text{ K}$$

$$v = 14.7 \text{ L}$$

これは A の内容積 18 L よりも小さい値だから、仮定は誤りである。よって、ピストンは B の左端まで移動し、B の内容積は 0 L となる。

したがって、 O_2 は A のみに存在するので、改めて O_2 の分圧を P_{O_2}'' [Pa] とすると、

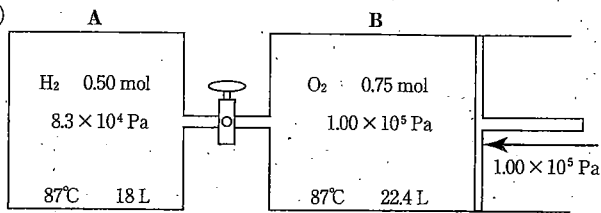
$$P_{\text{O}_2}'' \text{ [Pa]} \times 18.0 \text{ L}$$

$$= 0.50 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 47) \text{ K}$$

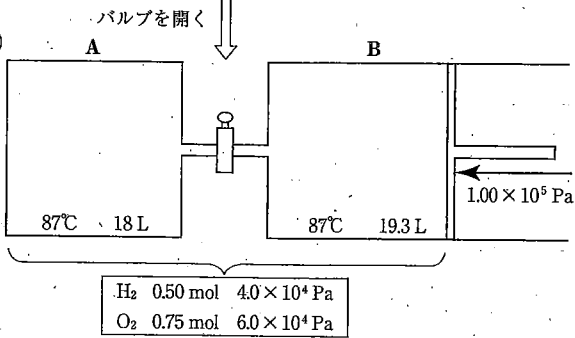
$$P_{\text{O}_2}'' = 7.37 \times 10^4 \text{ Pa} \doteq 7.4 \times 10^4 \text{ Pa}$$

(操作1)～(操作4)の一連のようすを次に図示する。

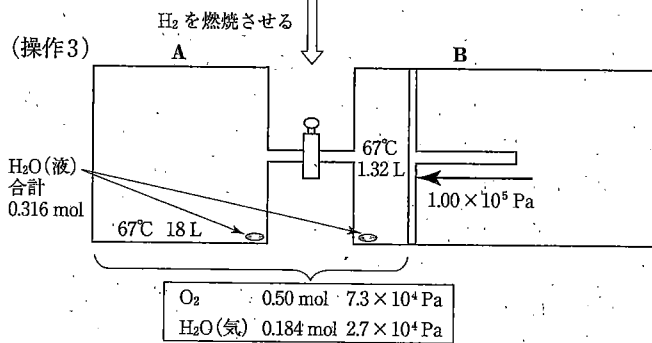
(操作1)



(操作2)



(操作3)



(操作4)

