

クラス		受験番号	
出席番号		氏名	

2015年度 第2回 全統記述模試

学習の手引き【解答・解説集】

数 学 ・ 理 科

【2015年8月実施】

● 数 学	1
● 理 科	
物理基礎	45
化学基礎	51
生物基礎	56
地学基礎	62
物 理	71
化 学	84
生 物	98
地 学	110

※英語冊子巻末に「自己採点シート」と「学力アップ・志望校合格のための復習法」を掲載していますので、志望校合格へむけた効果的な復習のためにご活用ください。

河合塾



1561220119501040

化 学

1 塩素の単体と化合物，熱化学

【解答】

問1	あ	17	い	黄緑	う	次亜塩素酸		
問2	$2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$							
問3	(1)	$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$						
	(2)	A	(イ)	B	(カ)	C	(オ)	D
問4	(ツ)	(チ)	問5	185 kJ				
問6	(1)	$\text{NaOH}(\text{固}) + \text{aq} = \text{NaOHaq} + 44 \text{ kJ}$			(2)	1.2 K		

【配点】 (26点)

問1 各2点×3 問2 2点 問3 (1) 2点 (2) 各1点×4

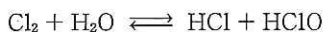
問4 各2点×2 問5 3点 問6 (1) 2点 (2) 3点

【出題のねらい】

塩素の単体と化合物に関する基本的な知識を問う問題，および，熱化学に関する問題である。

【解説】

問1 周期表の17族に属する元素は，ハロゲン元素とよばれる。ハロゲンの単体はいずれも二原子分子よりなる。 Cl_2 は常温・常圧で黄緑色の気体であり，水に溶けてその一部が次のように反応し，塩化水素 HCl と次亜塩素酸 HClO が生じる。



問2 単体の酸化力の強さは $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ であるから， Cl_2 と Br^- との反応では， Cl_2 が Br^- から電子を奪い，次のように反応する。



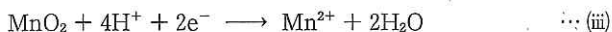
(i) + (ii) より，次のイオン反応式が得られる。



この両辺に 2K^+ を加えて，化学反応式が完成する。



問3 (1) MnO_2 に濃塩酸を加えて加熱すると，次のように MnO_2 が酸化剤， Cl^- が還元剤としてはたらき， Cl_2 が発生する。



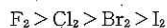
(iii) + (iv) より，次のイオン反応式が得られる。

【ポイント】

ハロゲンの単体の色と状態

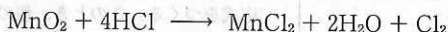
	色	常温・常圧での状態
F_2	淡黄色	気体
Cl_2	黄緑色	気体
Br_2	赤褐色	液体
I_2	黒紫色	固体

ハロゲンの単体の酸化力

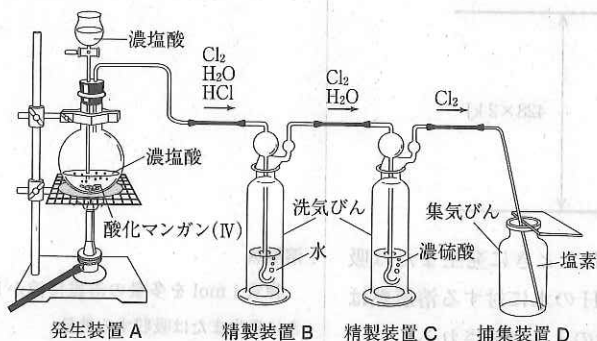




この両辺に 2Cl^- を加えて、化学反応式が完成する。



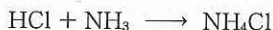
(2) MnO_2 (固体) と濃塩酸を反応させて Cl_2 を発生させるには加熱が必要である。このとき発生する気体には、 Cl_2 のほかに塩化水素 HCl と水蒸気も含まれるから、乾燥した Cl_2 を得るには HCl と水蒸気を取り除かなければならない。 HCl は非常に水に溶けやすいので、水に通して HCl を吸収させて除き、さらに、濃硫酸に通して水蒸気を吸収させて除く。このとき、水と濃硫酸に通す順序を逆にする、乾燥した Cl_2 が得られない。また、 Cl_2 は空気より重いで、下方置換により捕集する。



問4 (ア) HCl は常温・常圧で無色、刺激臭の気体である。

(イ) HCl の水溶液(塩酸)はガラスを溶かさない。なお、 HF の水溶液(フッ化水素酸)は、ガラスの主成分である SiO_2 を溶かす。

(ウ) HCl (気体) と NH_3 (気体) が反応すると、 NH_4Cl (固体) の白煙が生じる。

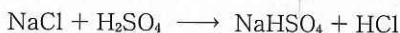


この反応は HCl または NH_3 の検出に用いられる。

(エ) さらし粉は Cl_2 を湿らせた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に吸収させることにより得られる。



(オ) NaCl (揮発性の酸の塩) に濃硫酸(不揮発性の酸)を加えて加熱すると、揮発性の酸である HCl が生成する。



問5 反応熱と結合エネルギーの間には、次の関係が成立する。

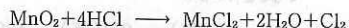
反応熱 = 右辺の物質(生成物)の結合エネルギーの総和
 - 左辺の物質(反応物)の結合エネルギーの総和

この関係を、 H_2 (気) + Cl_2 (気) = 2HCl (気) + Q [kJ] に適用すると、

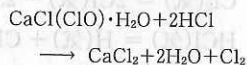
$$\begin{aligned} Q &= 428 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol} \\ &\quad - (432 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} + 239 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol}) \\ &= 185 \text{ kJ} \end{aligned}$$

塩素の製法

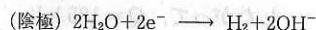
①酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて加熱する。



②さらし粉に塩酸を加える。



③食塩水を電気分解する。



気体の捕集法

水上置換：水に溶けにくい気体を捕集する場合に用いる。

下方置換：水に溶けやすく、空気より重い気体を捕集する場合に用いる。

上方置換：水に溶けやすく、空気より軽い気体を捕集する場合に用いる。

ハロゲン化水素

25°C 、大気圧下ですべて無色で刺激臭の気体。

ハロゲン化水素酸

HF …弱酸。ガラスの主成分である SiO_2 を溶かす。

HCl , HBr , HI …強酸。

結合エネルギー

化学結合 1 mol を切断するのに必要なエネルギー。

反応熱と結合エネルギーの関係

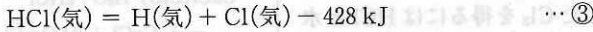
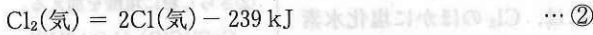
反応熱

= 生成物の結合エネルギーの総和

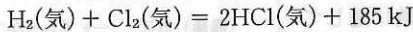
- 反応物の結合エネルギーの総和

【別解】

与えられた結合エネルギーは、次の①～③式の熱化学方程式で表される。

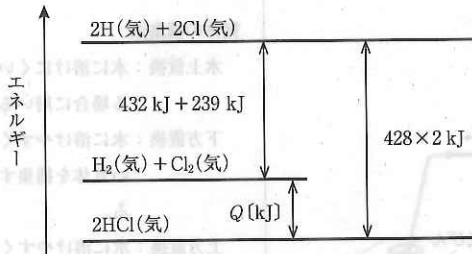


① + ② - ③ × 2 より、次の熱化学方程式が得られる。



したがって、 $Q = 185 \text{ kJ}$

また、これをエネルギー図で表すと、次のようになる。



問6 (1) 物質 1 mol を多量の溶媒に溶かしたときに発生または吸収する熱量を溶解熱という。固体の NaOH の水に対する溶解熱は 44 kJ/mol であるから、熱化学方程式で次のように表される。



(2) 塩酸に固体の NaOH を加えると、NaOH の溶解に続いて中和反応が起こるから、このとき発生する熱量は、溶解による発熱量と中和による発熱量の和になる。

0.20 g の NaOH (式量 40) の物質量は $\left(\frac{0.20 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}}\right) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ だから、この溶解による発熱量は、

$$44 \text{ kJ/mol} \times 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.22 \text{ kJ}$$

塩酸中の HCl の物質量は $\left(0.10 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L}\right) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ だから、HCl が過剰に存在し、NaOH $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ がすべて反応する。この中和反応による発熱量は、

$$56 \text{ kJ/mol} \times 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.28 \text{ kJ}$$

したがって、発生する熱量の和は、

$$0.22 \text{ kJ} + 0.28 \text{ kJ} = 0.50 \text{ kJ} = 0.50 \times 10^3 \text{ J}$$

この熱によって 100 g の水溶液の温度が $t[\text{K}]$ 上昇したとすると、水溶液が得た熱量について、

$$4.2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times 100 \text{ g} \times t[\text{K}] = 0.50 \times 10^3 \text{ J}$$

よって、 $t = 1.19 \div 1.2 \text{ K}$

熱化学方程式のつくり方

- (1) 着目する物質の係数を 1 として化学反応式をつくる。このとき、他の物質の係数が分数になることもある。
- (2) 物質の状態(気体、液体、固体)や同素体の種類などを明記する。
- (3) 反応熱を右辺の最後に書く。符号は発熱ならば +、吸熱ならば - である。
- (4) 化学反応式の \rightarrow を等号 = にかえる。

溶解熱

物質 1 mol を多量の溶媒に溶かしたときに発生または吸収する熱量。

中和熱

酸と塩基が反応して水 1 mol ができるときにの反応熱。

物質の温度変化と比熱と熱量の関係

$$\text{熱量 [J]} = \text{物質の比熱 [J/(g} \cdot \text{K)]}$$

$$\times \text{物質の質量 [g]} \times \text{温度変化 [K]}$$

2 脂肪族化合物

【解答】

問1	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$			
問2	プロペン (プロピレン)	問3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	
問4	(1)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	(2)	(a) C
			(b) B	
問5	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$	問6	D	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{CH}$
			G	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
問7				

【配点】 (25点)

問1 3点 問2 2点 問3 2点 問4 (1) 2点 (2) 各2点×2

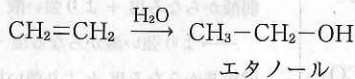
問5 2点 問6 各3点×2 問7 4点

【出題のねらい】

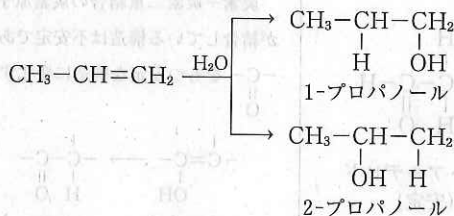
脂肪族化合物の性質および構造に関する理解を問う問題である。

【解説】

問1, 2 エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の二重結合に H_2O が付加するとエタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ が生じる。



プロペン $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ の二重結合に H_2O が付加する場合は, H, OH の結合のしかたの違いによって, 2種類の生成物(1-プロパノールと2-プロパノール)が生じる。



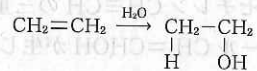
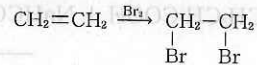
問3 分子式が $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ で表される化合物には, 1-プロパノール, 2-プロパノールの他に, エチルメチルエーテルがある。



【ポイント】

付加反応

炭素原子間の二重結合や三重結合をもつ化合物は付加反応を起こしやすい。

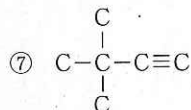
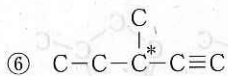
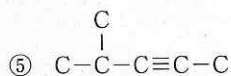
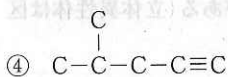
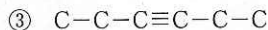
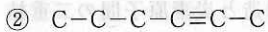
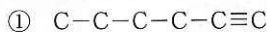


異性体

分子式が同じで, たがいに性質が異なる化合物。

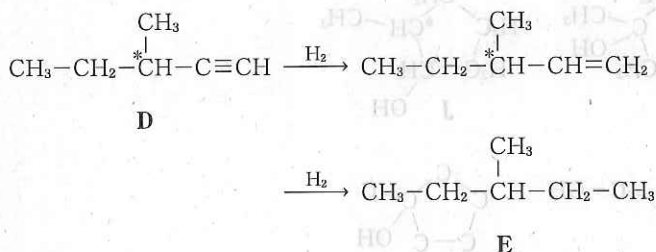
構造異性体 原子のつながり方が異なるために生じる。

立体異性体 原子のつながり方は同じであるが, 原子または原子団の空間的な配置が異なるために生じる。幾何異性体(シストランス異性体)と光学異性体(鏡像異性体)がある。



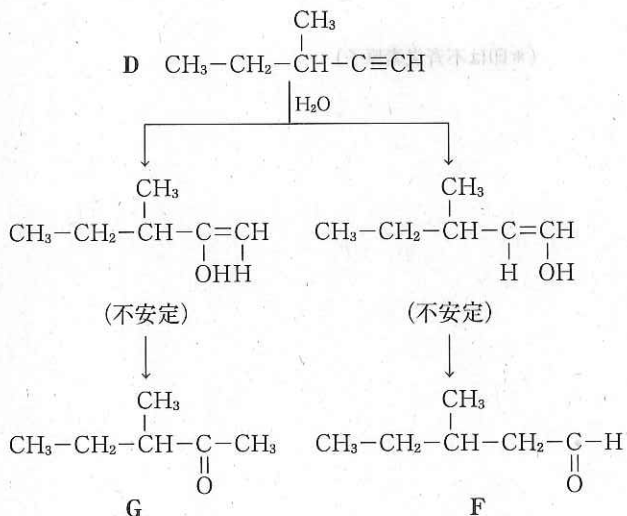
(*印は不斉炭素原子)

D に H₂ を十分に付加させると、アルケンを経てアルカン E (3-メチルペンタン) が得られる。



(*印は不斉炭素原子)

D に H₂O が付加する場合、プロペンの場合と同様に、以下ののように、H, OH の結合のしかたの違いによって、2通りの場合がある。いずれの場合も、C=C-OH の構造をもつ不安定なアルコールを経て、アルデヒドまたはケトンが生成する。これらのうち、フェーリング液を還元することから F がアルデヒドであり、ヨードホルム反応を示す (NaOH と I₂ を加えて温めると黄色沈殿 CHI₃ が生じる) ことから G がケトンである。



アルデヒドの検出反応

-CHO は酸化されやすいため、他の物質を還元する性質がある。これを利用した検出反応には次の二つがある。

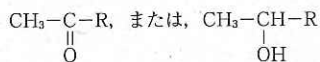
① 銀鏡反応

アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると、銀 Ag が析出する。

② フェーリング液の還元

フェーリング液を加えて加熱すると、酸化銅 (I) Cu₂O の赤色沈殿が生成する。

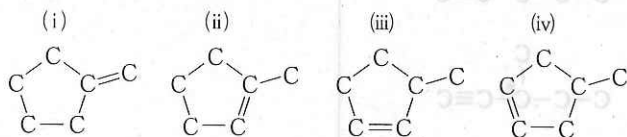
ヨードホルム反応



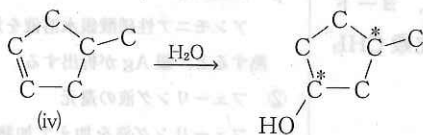
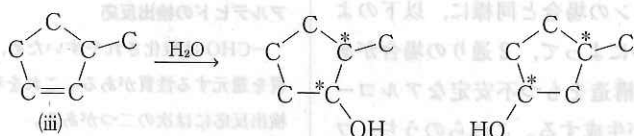
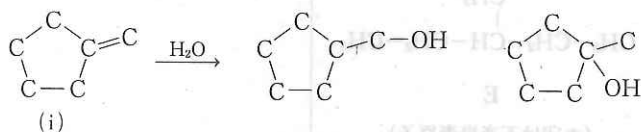
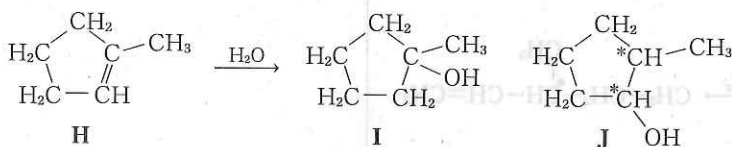
(R: H 原子または炭化水素基)

の構造をもつ化合物に I₂ と NaOH 水溶液を加えて加熱すると、特有の臭いをもつヨードホルム CHI₃ の黄色沈殿が生じる。

問7 Dと同じ分子式 C_6H_{10} で、五員環構造と炭素原子間の二重結合を1個もつ炭化水素には、次の(i)~(iv)がある(立体異性体は区別せず、炭素骨格のみ記す)。



これらのうちで、 H_2O の付加によって不斉炭素原子をもたない化合物と不斉炭素原子をもつ化合物が得られるのは(ii)だけだから、(ii)がHであり、IとJの構造も決まる((ii)以外については、炭素骨格のみを記す)。



(*印は不斉炭素原子)



3 電離平衡

【解答】

問1	あ	$\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$	い	$\sqrt{CK_a}$	問2	(ア)			
問3	(1)	1.0×10^{-2}	(2)	2.6	(3)	0.71倍			
問4	(ア)	(イ)	問5	(1)	$2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$	(2)	4.4	(3)	12.4

【配点】 (25点)

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

問4 各2点×2 問5 (1) 2点 (2) 3点 (3) 3点

【出題のねらい】

弱酸の電離平衡と緩衝液に関する理解を問う問題である。

【解説】

C [mol/L] の酢酸水溶液における酢酸の電離度を α とすると、平衡時の酢酸、酢酸イオン、水素イオンのモル濃度は次のようになる。



平衡時 $C(1-\alpha)$ $C\alpha$ $C\alpha$ (単位: mol/L)

また、酢酸の電離定数 K_a は次式で表される。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \dots (ii)$$

問1 **あ** $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1-\alpha)$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = C\alpha$ を (ii) 式に代入して、

$$K_a = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad \dots (iii)$$

α が 1 に比べて十分に小さいとき、 $1-\alpha \doteq 1$ とおけるから、

$$K_a \doteq C\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad \dots (iv)$$

い $[\text{H}^+] = C\alpha$ だから、(iv) 式より、

$$[\text{H}^+] = C\alpha = C \times \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{CK_a} \quad \dots (v)$$

問2 一般に、温度を一定に保ったまま、弱酸や弱塩基の水溶液に水を加えて希釈すると、弱酸や弱塩基が電離する方向に平衡が移動するので、(i) 式の平衡は右に移動する。

【別解】 (iv) 式において、温度が一定のとき K_a は一定だから、希釈して C が小さくなると、 α は大きくなる。したがって、水を加えて希釈すると、(i) 式の平衡は右に移動する。

【参考】 ルシャトリエの原理を用いて考えると次のようになる。温度を一定に保って、酢酸水溶液に水を加えて希釈すると、単位体積あたりの溶質粒子(分子やイオン)の数が減少するから、ルシャ

【ポイント】

酢酸の電離平衡

酢酸の電離定数を K_a とし、 C (mol/L) の酢酸水溶液における酢酸の電離度を α とすると、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

$1-\alpha \doteq 1$ のとき、 $K_a \doteq C\alpha^2$

トリエの原理より、単位体積あたりの溶質粒子の数が增加する方向、すなわち、酢酸が電離する方向に平衡が移動する。したがって、(i)式の平衡は右に移動する。

問3 (1) (iv)式に $C = 0.27 \text{ mol/L}$, $K_a = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ を代入し、

$$\alpha = \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.27 \text{ mol/L}}} = 1.0 \times 10^{-2} (\ll 1)$$

(2) $[\text{H}^+] = C\alpha = 0.27 \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-2} = 3^3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

よって、

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] \\ &= -\log_{10}(3^3 \times 10^{-4}) = 4 - 3 \log_{10} 3 = 2.56 \div 2.6 \end{aligned}$$

【別解】 (v)式に $C = 0.27 \text{ mol/L}$, $K_a = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ を代入し、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.27 \text{ mol/L} \times 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 3^3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(以下略)

(3) (v)式より、 $[\text{H}^+]$ は \sqrt{C} に比例するから、2.0 倍に希釈して C が $\frac{1}{2.0}$ 倍になると、 $[\text{H}^+]$ は $\sqrt{\frac{1}{2.0}} = \frac{\sqrt{2.0}}{2} = 0.705 \div 0.71$ (倍) になる。

なお、(iv)式より、酢酸の電離度 α は $\sqrt{\frac{1}{C}}$ に比例するから、2.0 倍に希釈したとき、 α は $\sqrt{2.0} \div 1.4$ (倍) になり、 $\alpha = 1.4 \times 10^{-2} (\ll 1)$

問4 0.10 mol/L の NH_3 水 1 L に (ア) ~ (オ) の水溶液 1 L を加えて混合したと考えて、混合後の水溶液が、弱塩基である NH_3 とその塩である NH_4Cl の混合水溶液になるものを選べばよい。

(ア) NH_3 0.10 mol と NH_4Cl 0.20 mol を含む混合水溶液だから緩衝液になる。

(イ) NH_3 と HCl の中和反応が起こり、次のように、 NH_3 0.050 mol と NH_4Cl 0.050 mol を含む混合水溶液(緩衝液)になる。

	NH_3	+	HCl	\longrightarrow	NH_4Cl	
はじめ	0.10		0.050		0	
変化量	-0.050		-0.050		+0.050	
反応後	0.050		0		0.050	(単位: mol)

(ウ), (オ) NH_3 と NaOH を混合しても反応は起こらないから、アンモニアとアンモニウム塩の混合水溶液にはならない。

(エ) NH_3 と HCl の中和反応が起こるが、 NH_3 に対して HCl が過剰だから、反応後は NH_4Cl と HCl の混合水溶液になる。

	NH_3	+	HCl	\longrightarrow	NH_4Cl	
はじめ	0.10		0.20		0	
変化量	-0.10		-0.10		+0.10	
反応後	0		0.10		0.10	(単位: mol)

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が移動する。また、触媒の有無は平衡移動に無関係である。

- ・温度を上げると、吸熱方向に平衡が移動する。
 - ・物質の濃度を増大させると、その物質が反応して減少する方向に平衡が移動する。
 - ・気体を圧縮して圧力を大きくすると、気体の総物質量が減少する方向に平衡が移動する。
- なお、上記の逆に条件を変化させた場合、平衡が移動する方向はそれぞれ逆になる。

水のイオン積と水素イオン指数

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

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

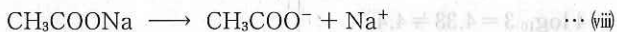
(水の電離は吸熱反応なので、平衡移動の原理より、温度が高くなると K_w は大きくなる。)

水素イオン指数 $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$

緩衝液

少量の酸や塩基を加えても pH がわずかにしか変化しない溶液。一般に、弱酸とその塩(または弱塩基とその塩)の混合溶液は緩衝液になる。

問5 (1) CH_3COONa は水溶液中で完全に電離する。

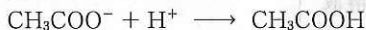


(i) 式の平衡が成り立っている CH_3COOH 水溶液に CH_3COONa を加えると、(iii) 式によって生じる CH_3COO^- のため、(i) 式の平衡は左に移動する。したがって、酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液では、 CH_3COOH の電離が著しく抑えられているので、平衡時の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は、はじめに溶かした酢酸のモル濃度に等しく、平衡時の $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は、はじめに溶かした酢酸ナトリウムのモル濃度に等しいと考えてよい。よって、水溶液 A では、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.050 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.050 \text{ mol/L}$ となる。

したがって、(ii) 式より、

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{0.050 \text{ mol/L}}{0.050 \text{ mol/L}} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(2) 水溶液 A に HCl を加えると次の反応が起こる。



この結果、加えた HCl と等しい物質質量だけ CH_3COO^- は減少し、 CH_3COOH は増加する。したがって、 HCl を加えた後の CH_3COO^- と CH_3COOH の物質質量は次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COO}^- : 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{200}{1000} \text{ L} - 1.0 \text{ mol/L} \times \frac{2.0}{1000} \text{ L} \\ = \frac{8.0}{1000} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COOH} : 0.050 \text{ mol/L} \times \frac{200}{1000} \text{ L} + 1.0 \text{ mol/L} \times \frac{2.0}{1000} \text{ L} \\ = \frac{12.0}{1000} \text{ mol} \end{aligned}$$

混合後の水溶液の体積は $(200 + 2.0) = 202 \text{ mL}$ となるから、 CH_3COO^- と CH_3COOH のモル濃度は、

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{\frac{8.0}{1000} \text{ mol}}{\frac{202}{1000} \text{ L}} = \frac{8.0}{202} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{\frac{12.0}{1000} \text{ mol}}{\frac{202}{1000} \text{ L}} = \frac{12.0}{202} \text{ mol/L}$$

(ii) 式より、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} &= 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{\frac{12.0}{202} \text{ mol/L}}{\frac{8.0}{202} \text{ mol/L}} \\ &= 2^{-1} \times 3^4 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

よって、

緩衝液の水素イオン濃度

$\text{HA} : C_a \text{ (mol/L)}$, $\text{NaA} : C_s \text{ (mol/L)}$ とすると、

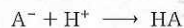
$$\text{電離定数 } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
 より、

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\approx K_a \times \frac{C_a}{C_s} \text{ (mol/L)}$$

緩衝作用

弱酸 HA とその塩の混合水溶液の場合、酸を加えたときには、



塩基を加えたときには、



の反応が起こるため pH の変化は非常に小さい。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(2^{-1} \times 3^4 \times 10^{-6}) \\ &= 6 + \log_{10} 2 - 4 \log_{10} 3 = 4.38 \approx 4.4 \end{aligned}$$

(3) 水溶液 A に NaOH を加えると次の反応が起こる。



水溶液 A 中の CH_3COOH に対して過剰の NaOH を加えたので、
反応後は CH_3COONa と NaOH の混合水溶液になる。



はじめ	$0.050 \times \frac{200}{1000}$	$0.10 \times \frac{200}{1000}$	$0.050 \times \frac{200}{1000}$	—
変化量	$-0.050 \times \frac{200}{1000}$	$-0.050 \times \frac{200}{1000}$	$+0.050 \times \frac{200}{1000}$	—
反応後	0	$\frac{10.0}{1000}$	$\frac{20.0}{1000}$	—

(単位 ; mol)

混合後の水溶液の体積は $(200+200=)400$ mL であり、水溶液中の OH^- は強塩基である NaOH から生じるものだけであると考
えてよいから、

$$[\text{OH}^-] = \frac{\frac{10.0}{1000} \text{ mol}}{\frac{400}{1000} \text{ L}} = \frac{1}{4} \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

したがって、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{\frac{1}{4} \times 10^{-1} \text{ mol/L}} \\ &= 2^2 \times 10^{-13} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

よって、

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] \\ &= -\log_{10}(2^2 \times 10^{-13}) = 13 - 2 \log_{10} 2 = 12.4 \end{aligned}$$

4 標準電極電位と電池，水溶液の電気分解

【解答】

I	問1	①	Al	②	Fe	問2	(イ)
	問3	(1)	銀板	(2)	0.46 V	問4	-0.26 V
II	問5	(a)	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$			(b)	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$
	問6	陽極	$5.6 \times 10 \text{ mL}$	陰極	$6.7 \times 10 \text{ mL}$	問7	(エ)

【配点】 (24点)

I 問1 各2点×2 問2 2点 問3 (1) 1点 (2) 2点 問4 2点

II 問5 各2点×2 問6 各3点×2 問7 3点

【出題のねらい】

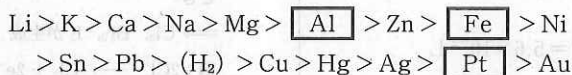
I 標準電極電位と電池についての理解を試す問題である。

II 水溶液の電気分解における電極での反応を確認する問題，および，電気量を用いた計算問題である。

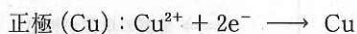
【解説】

I

問1 問題に与えられた金属のイオン化列は，空欄を埋めると次のようになる。

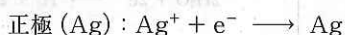
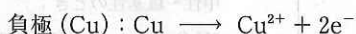


問2 問題文にも記されているように，イオン化傾向が大きく，電子を放出しやすい金属ほど，標準電極電位が小さい。したがって，金属をその陽イオンを含む水溶液に浸したものを2つ組合せて電池をつくると，イオン化傾向が大きく，標準電極電位が小さい金属が負極となり，イオン化傾向が小さく，標準電極電位が大きい金属が正極となる。このことは，図2のダニエル電池の放電時の反応からも確かめることができる。イオン化傾向は $\text{Zn} > \text{Cu}$ ，標準電極電位は $\text{Zn} < \text{Cu}$ であり，ダニエル電池では Zn 板が負極，Cu 板が正極となって，放電の際，各電極では次の反応が起こる。



電子は導線を通して負極から正極へと流れるが，電流が流れる向きは正極から負極と定義されているので，ダニエル電池では，Cu 板から Zn 板へと電流が流れることになる。

問3 (1) イオン化傾向は $\text{Cu} > \text{Ag}$ ，標準電極電位は $\text{Cu} < \text{Ag}$ だから，この電池では Cu が負極，Ag が正極となる。放電の際にこの電池の各電極で起こる反応は，次のようになる。



【ポイント】

標準電極電位

金属 M をその陽イオン M^{n+} の 1 mol/L 水溶液に浸し，塩橋によって標準水素電極と接続して電池をつくるときの標準水素電極を基準 (0 V) にした起電力。

標準電極電位が大きいほど，その金属のイオン化傾向が小さい。

(2) 電池の起電力 = 正極の標準電極電位 - 負極の標準電極電位
だから、

$$+0.80 \text{ V} - (+0.34 \text{ V}) = 0.46 \text{ V}$$

問4 Znが負極となっているので、金属Xが正極となる。Xの標準電極電位を x [V] とすると、

$$x \text{ [V]} - (-0.76 \text{ V}) = 0.50 \text{ V} \quad \text{よって、} x = -0.26 \text{ V}$$

II

問5 陽極では O_2 の発生だけが起こる。



陰極では、はじめのうちはCuの単体が析出する。



電解液中の Cu^{2+} が少なくなると、陰極では H_2 の発生も起こるようになる。水溶液は、(i) 式の反応に伴って酸性になっているので、次の反応が起こる。



問6 32分10秒間に回路を流れた電子の物質量は、

$$\frac{0.500 \text{ A} \times (60 \times 32 + 10) \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

陽極では、(i) 式より、 e^- 4 mol が流れると O_2 1 mol が発生するから、発生した O_2 の体積は、

$$22.4 \text{ L/mol} \times \left(1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{1}{4} \right) = 5.6 \times 10^{-2} \text{ L} \\ = 5.6 \times 10 \text{ mL}$$

陰極では、Cuの析出と H_2 の発生が起こる。電気分解が終了したとき、 Cu^{2+} はすべて反応により失われていたから、析出したCuの物質量は、

$$4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{500}{1000} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

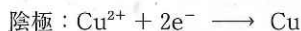
(ii) 式より、 e^- 2 mol が流れると、Cu 1 mol が析出するから、 H_2 の発生に用いられた e^- の物質量は、

$$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} - 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(iii) 式より、 e^- 2 mol が流れると H_2 1 mol が発生するから、発生した H_2 の体積は、

$$22.4 \text{ L/mol} \times \left(6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1}{2} \right) = 6.72 \times 10^{-2} \text{ L} \\ \doteq 6.7 \times 10 \text{ mL}$$

問7 (ア)～(エ)のそれぞれについて、各電極で起こる反応と発生する気体の物質量は、次のようになる。



したがって、どちらの電極でも気体は発生しない。

電気分解

陰極: 外部電源の負極に接続した電極。
還元反応が起こる。

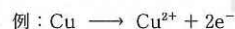
陽極: 外部電源の正極に接続した電極。
酸化反応が起こる。

水溶液の電気分解の電極反応

陽極:

① 電極がPtまたはC以外のとき

⇒ 電極の金属が溶出



② 電極がPtまたはCのとき

(i) 水溶液中に Cl^- , Br^- , I^- があるとき

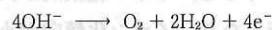
⇒ Cl_2 , Br_2 , I_2 が生成



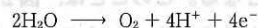
(ii) 水溶液中に Cl^- , Br^- , I^- がないとき

⇒ O_2 が発生

塩基性のとき:



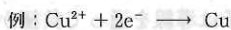
中性～酸性のとき:



陰極:

(i) 水溶液中にイオン化傾向が小さい金属の陽イオン (Cu^{2+} , Ag^+ など) があるとき

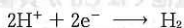
⇒ 金属の単体が析出



(ii) 水溶液中にイオン化傾向が小さい金属の陽イオンがないとき

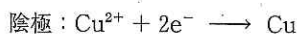
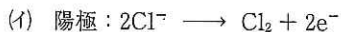
⇒ H_2 が発生

酸性のとき:



中性～塩基性のとき:



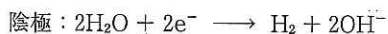


はじめの電解液中の CuCl_2 の物質量は、

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{500}{1000} \text{ L} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

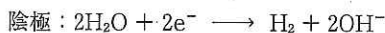
流れた e^- の物質量は $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ であり、 Cu^{2+} も Cl^- も十分に存在するから、各電極で起こった反応は上記の反応だけである。したがって、発生した気体は Cl_2 のみであり、その物質量は、

$$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



したがって、両電極で発生した気体の物質量の合計は、

$$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{1}{4} + 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 7.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



(イ)と同様、 Cl^- は十分に存在するから、発生した気体は Cl_2 と H_2 である。したがって、両電極で発生した気体の物質量の合計は、

$$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{1}{2} + 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

以上より、気体の体積と物質量は比例するので、発生した気体の標準状態での体積の合計が最も大きいものは(エ)である。

電気量の求め方

n [mol] の電子が流れたときの電気量

Q [C] は、

$$Q[\text{C}] = F[\text{C/mol}] \times n[\text{mol}]$$

F : ファラデー定数

i [A] の電流が t [s] 流れたときの電気量

Q [C] は、

$$Q[\text{C}] = i[\text{A}] \times t[\text{s}]$$

