

クラス		受験番号	
出席番号		氏名	

2015年度 第3回 全統記述模試

学習の手引き【解答・解説集】

数 学 ・ 理 科

【2015年10月実施】

● 数 学	1
● 理 科	
物理基礎	44
化学基礎	51
生物基礎	56
地学基礎	61
物 理	69
化 学	82
生 物	98
地 学	114

※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



1561230119501040

化 学

1 金属イオンの性質，溶解度積

【解答】

I	問1	CO ₂	問2	(オ)	問3	2CrO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ → Cr ₂ O ₇ ²⁻ + H ₂ O			問4	(ウ)
	問5	d	Ag ₂ O	e	Zn(OH) ₂	問6	(1)	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	(2)	(ウ)
II	問7	Fe ²⁺	1.0×10 ⁻³ mol/L	Zn ²⁺	7.5×10 ⁻⁷ mol/L	問8	2.3 以下			

【配点】 (25点)

I 問1 2点 問2 2点 問3 3点 問4 2点

問5 各2点×2 問6 (1) 2点 (2) 2点

II 問7 各2点×2 問8 4点

【出題のねらい】

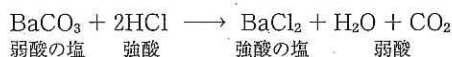
I 金属イオンの性質に関する知識を確認する問題である。

II 溶解度積に関する思考力を試す問題である。

【解説】

I

問1 BaCO₃ (A)は水には溶けにくい，塩酸を加えると，CO₂ (気体X)を発生しながら溶け，無色のBaCl₂水溶液Yになる。このように炭酸塩に塩酸を加えると，CO₂を発生しながら溶ける。



問2 水溶液YにはBa²⁺が含まれているので，黄緑色の炎色反応を示す。

問3 記述iより，Bの水溶液は黄色であることからCrO₄²⁻を含み，BはK₂CrO₄と考えられる。K₂CrO₄水溶液に希硫酸を加えて酸性にすると，CrO₄²⁻がCr₂O₇²⁻に変化するため，水溶液は黄色から赤橙色になる(記述ii)。



なお，K₂Cr₂O₇水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にすると，Cr₂O₇²⁻がCrO₄²⁻に変化するため，水溶液は赤橙色から黄色になる。

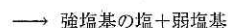


問4 記述iより，Cの水溶液は淡緑色であることからFe²⁺を含み，CはFeSO₄と考えられる。FeSO₄水溶液にヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム水溶液を加えると，濃青色の沈殿(ターンブルブルー)が生成する。

問5, 6 記述iiiより，K₂CrO₄ (B)の水溶液にDの水溶液を加えた

【ポイント】

弱酸，弱塩基の遊離



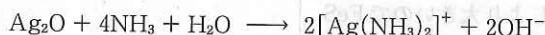
炎色反応

Li	赤色
Na	黄色
K	赤紫色
Ca	橙赤色
Sr	深赤色(紅色)
Ba	黄緑色
Cu	青緑色

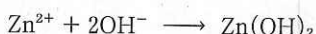
Fe²⁺，Fe³⁺の検出反応

	Fe ²⁺	Fe ³⁺
K ₄ [Fe(CN) ₆]aq	—	濃青色沈殿
K ₃ [Fe(CN) ₆]aq	濃青色沈殿	—
KSCNaq	変化なし	血赤色溶液

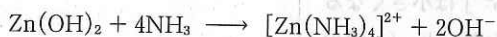
ときに生成した赤褐色(暗赤色)沈殿は Ag_2CrO_4 と考えられ、D は AgNO_3 とわかる。よって、記述 v で D の水溶液に少量のアンモニア水を加えたときに生成した有色の沈殿 d は Ag_2O の褐色沈殿である。これに過剰のアンモニア水を加えると、 Ag_2O は $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (錯イオン d') になって溶ける。



以上より、記述 v で E の水溶液に少量のアンモニア水を加えたときに生成した白色の沈殿 e は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ または $\text{Zn}(\text{OH})_2$ のいずれかである。



沈殿 e に過剰のアンモニア水を加えると錯イオン e' になって溶けたことから、沈殿 e は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ であり、E は ZnCl_2 とわかる。このとき生じた $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (錯イオン e') の形は正四面体である。



なお、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は過剰のアンモニア水を加えてもアンミン錯イオンにならない。

II

問 7 FeS が沈殿しないと仮定すると、上澄み液中の $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であり、また、 $[\text{S}^{2-}] = 4.0 \times 10^{-19} \text{ mol/L}$ だから、

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 4.0 \times 10^{-19} \text{ mol/L} \\ &= 4.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2 \end{aligned}$$

この値を $K_{\text{sp}(\text{FeS})}$ と比較すると、

$$4.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2 < 1.6 \times 10^{-19} (\text{mol/L})^2$$

よって、仮定は正しく、 FeS は沈殿していない。

したがって、上澄み液中の $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。

同様に、 ZnS が沈殿しないと仮定すると、上澄み液中の $[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ だから、

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 4.0 \times 10^{-19} \text{ mol/L} \\ &= 4.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2 \end{aligned}$$

この値を $K_{\text{sp}(\text{ZnS})}$ と比較すると、

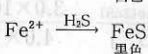
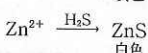
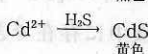
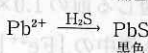
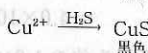
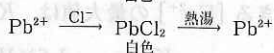
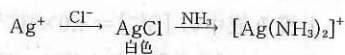
$$4.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^2 > 3.0 \times 10^{-25} (\text{mol/L})^2$$

よって、仮定は誤りで、 ZnS は沈殿している。

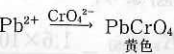
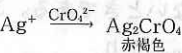
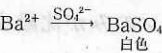
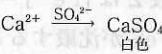
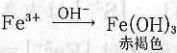
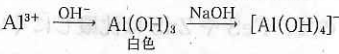
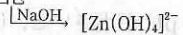
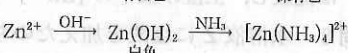
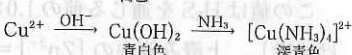
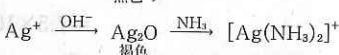
したがって、上澄み液中の $[\text{Zn}^{2+}]$ は、 $K_{\text{sp}(\text{ZnS})}$ より、

$$\begin{aligned} [\text{Zn}^{2+}] &= \frac{K_{\text{sp}(\text{ZnS})}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{3.0 \times 10^{-25} (\text{mol/L})^2}{4.0 \times 10^{-19} \text{ mol/L}} \\ &= 7.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

おもな陽イオンの性質



酸性水溶液からは沈殿しない



おもなアンミン錯イオンの色と形

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ……無色、直線形

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ……深青色、正方形

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ……無色、正四面体

硫化物の沈殿生成の判定

硫化物 MS が沈殿していないと仮定したときの $[\text{M}^{2+}]$ と $[\text{S}^{2-}]$ の積を計算し、これと MS の K_{sp} との大小を比較する。

$$[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}$$

⇒ 仮定は誤りで、MS は沈殿している。

$$[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] \leq K_{\text{sp}}$$

⇒ 仮定は正しく、MS は沈殿していない。

【別解】

上澄み液中の $[S^{2-}] = 4.0 \times 10^{-19} \text{ mol/L}$ だから、上澄み液中に存在できる $[Fe^{2+}]$ の最大値は、 $K_{sp}(FeS)$ より、

$$[Fe^{2+}] = \frac{K_{sp}(FeS)}{[S^{2-}]} = \frac{1.6 \times 10^{-19} (\text{mol/L})^2}{4.0 \times 10^{-19} \text{ mol/L}} = 4.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

この値は H_2S を通じる前の $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ より大きいので FeS は沈殿せず、上澄み液中の $[Fe^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。

同様に、上澄み液中に存在できる $[Zn^{2+}]$ の最大値は、 $K_{sp}(ZnS)$ より、

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_{sp}(ZnS)}{[S^{2-}]} = \frac{3.0 \times 10^{-25} (\text{mol/L})^2}{4.0 \times 10^{-19} \text{ mol/L}} = 7.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

この値は H_2S を通じる前の $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ より小さいので ZnS は沈殿し、上澄み液中の $[Zn^{2+}] = 7.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ である。

問 8 水溶液 Z に塩酸を加えたのち、 H_2S を通じて飽和させたときの pH が小さいと、(i) 式の平衡が左に移動し、 $[S^{2-}]$ は小さくなるので、 FeS や ZnS は沈殿しにくい。逆に pH が大きいと、(i) 式の平衡が右に移動し、 $[S^{2-}]$ は大きくなるので、 FeS や ZnS は沈殿しやすい。水溶液 Z は $[Fe^{2+}] = [Zn^{2+}]$ であり、 K_{sp} は FeS の方が大きいので、 FeS が沈殿するときは ZnS も沈殿する。よって、一方の金属イオンのみが沈殿するのは、 ZnS のみが沈殿して、 FeS が沈殿しないときである。このときの上澄み液中の $[S^{2-}]$ の最大値は、 $K_{sp}(FeS)$ より、

$$[S^{2-}] = \frac{K_{sp}(FeS)}{[Fe^{2+}]} = \frac{1.6 \times 10^{-19} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 1.6 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

(ii) 式より、 $[S^{2-}] = \frac{K[H_2S]}{[H^+]^2}$ であり、 H_2S の飽和水溶液中では pH によらず $[H_2S] = 0.10 \text{ mol/L}$ だから、 $[S^{2-}] = 1.6 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$ のときの $[H^+]$ は、

$$1.6 \times 10^{-16} \text{ mol/L} = \frac{3.6 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^2 \times 0.10 \text{ mol/L}}{[H^+]^2}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{9}{4} \times 10^{-6}} = \frac{3}{2} \times 10^{-2.5} \text{ mol/L}$$

よって、 $pH = 2.5 - \log_{10} 3 + \log_{10} 2 = 2.32 \approx 2.3$

したがって、上澄み液の pH が 2.3 以下になっていれば、 ZnS のみが沈殿する。

② 反応速度，気相平衡

【解答】

問1	(1)	E_1	(2)	E_3	問2	あ	0.320	い	2.50	問3	$4.0 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$
問4											
問5	4.9×10	問6	う	発熱	え	左	お	高い	問7	(イ)	(オ)

【配点】 (25点)

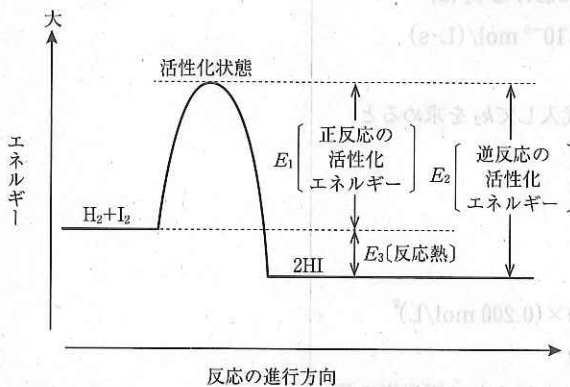
問1 (1) 2点 (2) 2点 問2 各3点×2 問3 3点 問4 2点
 問5 3点 問6 3点 問7 各2点×2 (順不同)

【出題のねらい】

反応速度，化学平衡と平衡の移動に関する知識および思考力を試す問題である。

【解説】

問1 (1) 化学反応は，エネルギーの大きい活性化状態を経て進行する。活性化状態にするのに必要な最小のエネルギーを活性化エネルギーという。よって，図中の E_1 が正反応の活性化エネルギー， E_2 が逆反応の活性化エネルギーを表す。また， E_3 は反応熱を表す。



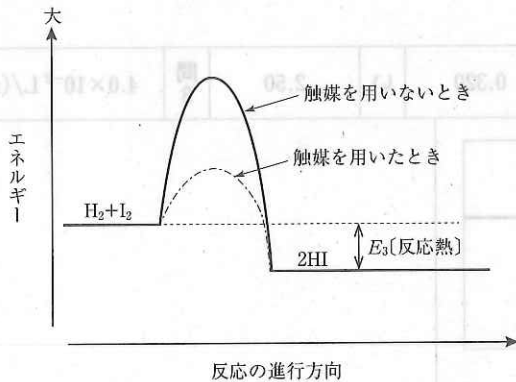
(2) 活性化エネルギーの大きい反応は反応速度が小さく，活性化エネルギーの小さい反応は反応速度が大きい。触媒を用いると，活性化エネルギーがより小さい反応経路で反応が進行するため，反応速度は大きくなる。可逆反応の場合，触媒を用いると，正反応の活性化エネルギー E_1 が小さくなるだけでなく，同時に逆反応の活性化エネルギー E_2 も小さくなる。しかし，反応熱は反応物と生成物がつエネルギーの差に等しく，反応経路によらないので，触媒を用

【ポイント】

活性化エネルギー

反応が起こるのに必要な最小のエネルギー。活性化エネルギーの大きい反応は反応速度が小さく，活性化エネルギーの小さい反応は反応速度が大きい。

いても反応熱 E_3 は変化しない。



問2 **あ** 操作1の反応前から平衡時までの $[H_2]$ と $[I_2]$ の減少量は、それぞれ $(0.200 - 0.0400) = 0.160 \text{ mol/L}$ であり、反応式の係数比より、 $[HI]$ の増加量は $(0.160 \times 2) = 0.320 \text{ mol/L}$ である。よって、平衡時の $[HI]$ は 0.320 mol/L である。

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	$2HI$	
反応前	0.200		0.200		0	
変化量	-0.160		-0.160		+0.320	
平衡時	0.0400		0.0400		0.320	(単位: mol/L)

い ①式の逆反応の反応速度 v_2 は、③式より、 $[HI]$ の2乗に比例する。ここで、 $t_2[s]$ における $[HI]$ は、 $t_1[s]$ における $[HI]$ の $\left(\frac{0.200 \text{ mol/L}}{0.100 \text{ mol/L}}\right) = 2.0$ 倍だから、 $t_2[s]$ における v_2 は、 $t_1[s]$ における v_2 の 2.0^2 倍である。よって、 $t_2[s]$ における v_2 は、

$$6.25 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s}) \times 2.0^2 = 2.50 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

【別解】

③式に $t_1[s]$ における $[HI]$ と v_2 の値を代入して k_2 を求めると、

$$k_2 = \frac{v_2}{[HI]^2} = \frac{6.25 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{(0.100 \text{ mol/L})^2} = 6.25 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

よって、 $t_2[s]$ における v_2 は、

$$v_2 = k_2 [HI]^2 = 6.25 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \times (0.200 \text{ mol/L})^2 = 2.50 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

問3 ②式に $[H_2]$ 、 $[I_2]$ 、 v_1 の値を代入することにより、正反応の反応速度定数 k_1 を求めることができる。0sにおける値を用いて k_1 を求めると、

$$k_1 = \frac{v_1}{[H_2][I_2]} = \frac{1.60 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{(0.200 \text{ mol/L})^2} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

$t_1[s]$ 、 $t_2[s]$ 、 $t_c[s]$ の各時間における $[H_2]$ 、 $[I_2]$ 、 v_1 の値を用いても、同じ結果が得られる。

化学平衡(平衡状態)

可逆反応では、十分に時間が経過すると、正反応の速度と逆反応の速度が等しくなり、見かけ上、反応が停止する。この状態を化学平衡または平衡状態という。

問4 温度一定、体積一定のとき、気体の圧力と物質量は比例する。操作1は温度一定、体積一定であり、①式の反応では、反応の前後で気体分子の総物質量(操作1では8.00 mol)が変化しないため、反応が起こっても全圧は変化しない。したがって、どの時間においても全圧は平衡状態(状態1)における全圧 P_0 (Pa)と等しく、全圧と反応時間の関係を表すグラフは【解答】のようになる。

問5 操作1で容器に H_2 と I_2 を同じ物質量(4.00 mol)封入したことから、状態2における $[H_2]$ と $[I_2]$ は等しい。また、状態2において、 $[H_2]$ と $[HI]$ の比が1:7であったことから、 $[H_2]:[I_2]:[HI]=1:1:7$ となる。気体分子の総物質量は8.00 molで変化しないため、状態2における各物質のモル濃度は次のとおりである。

$$[H_2] = [I_2] = \frac{8.00 \times \frac{1}{1+1+7} \text{ mol}}{20.0 \text{ L}} = 0.400 \times \frac{1}{9} \text{ mol/L}$$

$$[HI] = \frac{8.00 \times \frac{7}{1+1+7} \text{ mol}}{20.0 \text{ L}} = 0.400 \times \frac{7}{9} \text{ mol/L}$$

よって、化学平衡の法則より、 T_2 (K)における①式の平衡定数 K の値は、④式より、

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(0.400 \times \frac{7}{9} \text{ mol/L}\right)^2}{\left(0.400 \times \frac{1}{9} \text{ mol/L}\right)^2} = 49$$

【別解】

状態2での $[H_2]$ を c (mol/L)とすると、

$$[H_2] = [I_2] = c \text{ (mol/L)}, [HI] = 7c \text{ (mol/L)}$$

だから、 T_2 (K)における①式の K の値は、

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(7c \text{ (mol/L)})^2}{c \text{ (mol/L)} \times c \text{ (mol/L)}} = 49$$

問6 状態1では、 $[H_2]:[I_2]:[HI]=0.0400 \text{ mol/L}:0.0400 \text{ mol/L}:0.320 \text{ mol/L}=1:1:8$ であり、状態2では、 $[H_2]:[I_2]:[HI]=1:1:7$ だから、 T_1 (K)から T_2 (K)に温度を変化させると、①式の平衡は左へ移動することがわかる。

T_1 (K)における①式の平衡定数 K の値は、

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.320 \text{ mol/L})^2}{(0.0400 \text{ mol/L})^2} = 64$$

であり、問5より、 T_2 (K)における K の値は49だから、 T_1 (K)から T_2 (K)に温度を変化させると、 K の値は小さくなる。 K の値が小さいほど、平衡時のHIの割合が小さいことを意味するので、 T_1 (K)から T_2 (K)に温度を変化させると、①式の平衡は左に移動することがわかる。

また、問1の図より、①式の正反応は発熱反応だから、平衡移動の原理より、温度を高くすると、吸熱反応の方向つまり①式の逆

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT$$

P : 圧力, V : 体積, n : 物質量

R : 気体定数, T : 絶対温度

化学平衡の法則(質量作用の法則)

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ について、平衡時の各物質のモル濃度 $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ には次の関係が成立する。

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K は平衡定数とよばれ、温度が変わらない限り一定の値となる。 K を K_c と書いて、濃度平衡定数とよぶこともある。

平衡移動の原理(ルシャトリエの原理)

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。

条件を上記の逆に変化させた場合、平衡が移動する方向はそれぞれ逆になる。

反応の方向(左)に平衡が移動する。

以上より、 $T_2[K]$ は $T_1[K]$ より高い温度である。

なお、 $T_1[K]$ における K の値は、次のように求めることもできる。

問2の【別解】に示したように、逆反応の反応速度定数 k_2 は、

$$k_2 = \frac{v_2}{[HI]^2} = \frac{6.25 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})}{(0.100 \text{ mol}/\text{L})^2} = 6.25 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

平衡状態では $v_1 = v_2$ だから、

$$k_1[H_2][I_2] = k_2[HI]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \quad \text{よって、} \quad K = \frac{k_1}{k_2}$$

したがって、

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{4.00 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})}{6.25 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})} = 64$$

問7 H_2 4.00 mol と I_2 4.00 mol が完全に反応すると、 HI 8.00 mol が生成するので、20.0 L の容器に H_2 4.00 mol と I_2 4.00 mol を封入して $T_2[K]$ に保った場合と、20.0 L の容器に HI 8.00 mol を封入して $T_2[K]$ に保った場合とは、同じ平衡状態になる(後述の【参考】を参照)。つまり、 $T_2[K]$ に保たれた 20.0 L の容器内に H 原子 8.00 mol と I 原子 8.00 mol が存在する状態から反応を開始させれば、同じ平衡状態(状態2)に到達する。状態2と(ア)~(オ)の容器内に存在する H 原子と I 原子の物質量は次のとおりである。

	H_2	I_2	HI		H 原子	I 原子
状態2	$8.00 \times \frac{1}{9}$	$8.00 \times \frac{1}{9}$	$8.00 \times \frac{7}{9}$		8.00	8.00
(ア)	0	0	8.00	\rightleftharpoons	8.00	8.00
(イ)	1.00	0	7.00	\rightleftharpoons	9.00	7.00
(ウ)	4.00	4.00	0	\rightleftharpoons	8.00	8.00
(エ)	4.00	4.00	0	\rightleftharpoons	8.00	8.00
(オ)	6.00	6.00	0	\rightleftharpoons	12.00	12.00

(単位：mol)

よって、(ア)、(ウ)、(エ)では平衡時の各物質の物質量は状態2と同じになるが、(イ)、(オ)における各成分の物質量は状態2と同じにならない。

(ウ)では触媒を加えると反応速度が大きくなり、平衡状態に達するまでの時間が短くなるが、触媒を加えても平衡は移動しない。したがって、平衡時の各物質の物質量は状態2と同じになる。

(エ)では Ar を加えているが、Ar は①式の反応に関係しないため、Ar を加えても平衡は移動しない。したがって、平衡時の各物質の物質量は状態2と同じになる。

(オ)は(ア)、(ウ)、(エ)と比べて、容器内に存在する H 原子と I 原子の

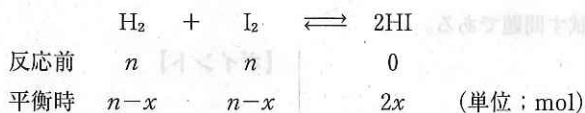
物質量はともに $\left(\frac{12.00 \text{ mol}}{8.00 \text{ mol}} = 1.5\right)$ 倍であり、内容積も $\left(\frac{30.0 \text{ L}}{20.0 \text{ L}} = 1.5\right)$ 倍なので、平衡時の各物質の濃度は状態 2 と同じになるが、各物質の物質量は状態 2 と同じにならない。

【参考】

V [L] の容器に H_2 n [mol] と I_2 n [mol] を封入して T_2 [K] に保った場合と、 V [L] の容器に HI $2n$ [mol] を封入して T_2 [K] に保った場合のどちらも同じ平衡状態になることを確かめてみる。

〈 H_2 n [mol] と I_2 n [mol] を封入した場合〉

平衡に達するまでに H_2 が x [mol] 減少したとすると、



T_2 [K] における①式の K の値は 49 だから、

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V} [\text{mol/L}]\right)^2}{\left(\frac{n-x}{V} [\text{mol/L}]\right)^2} = 49$$

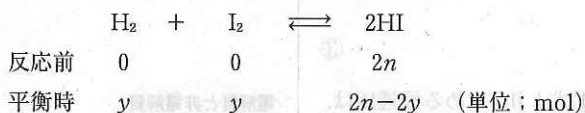
よって、 $x = \frac{7n}{9}$ [mol]

平衡時の各物質の物質量は、

$$\begin{cases} \text{H}_2 \text{ の物質量} = \text{I}_2 \text{ の物質量} = n-x = \frac{2n}{9} \text{ [mol]} \\ \text{HI の物質量} = 2x = \frac{14n}{9} \text{ [mol]} \end{cases}$$

〈 HI $2n$ [mol] を封入した場合〉

平衡に達するまでに HI が $2y$ [mol] 減少したとすると、



T_2 [K] における①式の K の値は 49 だから、

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2n-2y}{V} [\text{mol/L}]\right)^2}{\left(\frac{y}{V} [\text{mol/L}]\right)^2} = 49$$

よって、 $y = \frac{2n}{9}$ [mol]

平衡時の各物質の物質量は、

$$\begin{cases} \text{H}_2 \text{ の物質量} = \text{I}_2 \text{ の物質量} = y = \frac{2n}{9} \text{ [mol]} \\ \text{HI の物質量} = 2n-2y = \frac{14n}{9} \text{ [mol]} \end{cases}$$

以上より、どちらの場合も同じ平衡状態になる。

③ 浸透圧

【解答】

I	問1	(ウ)	問2	nRT	問3	(1)	$2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$	(2)	$2.9 \times 10^{-1} \text{ g}$
II	問4	2.5×10^4	問5	4.8 cm	問6	う	A	え	1.0

【配点】 (20点)

I 問1 2点 問2 2点 問3 (1) 3点 (2) 3点

II 問4 3点 問5 3点 問6 各2点×2

【出題のねらい】

浸透圧に関する基本的な知識と応用力を試す問題である。

【解説】

I

問1, 2 非電解質の希薄溶液の浸透圧 Π [Pa] は、溶媒や溶質の種類には関係なく、溶液のモル濃度 c [mol/L] と絶対温度 T [K] に比例する。これをファンツホッフの法則という。ここで、気体定数を R [Pa·L/(K·mol)] とすると、次の①式が成り立つ。

$$\Pi = cRT \quad \dots \text{①}$$

溶質の物質量を n [mol]、溶液の体積を V [L] とすると、 c [mol/L]

$$= \frac{n[\text{mol}]}{V[\text{L}]} \text{ だから,}$$

$$\Pi = cRT = \frac{n}{V}RT$$

$$\Pi V = nRT \quad \dots \text{②}$$

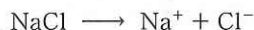
また、溶質の質量を w [g]、溶質のモル質量を M [g/mol] とすると、 n [mol] = $\frac{w[\text{g}]}{M[\text{g/mol}]}$ だから、

$$\Pi V = \frac{w}{M}RT \quad \dots \text{③}$$

問3 (1) グルコースは非電解質だから、①式より、求める浸透圧は、

$$\begin{aligned} \Pi &= cRT \\ &= 0.10 \text{ mol/L} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K} \\ &= 2.49 \times 10^5 \approx 2.5 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

(2) 塩化ナトリウム NaCl は電解質であり、水溶液中で次式のように電離する。



NaCl 1 mol が完全に電離すると、 Na^+ 1 mol と Cl^- 1 mol ずつの合計 2 mol のイオンが生じるので、溶質粒子のモル濃度は NaCl のモル濃度の 2 倍となる。

①式より、温度が一定のとき、浸透圧が等しい溶液は溶質粒子のモル濃度が等しいので、NaCl 水溶液の溶質粒子のモル濃度がグルコース水溶液のモル濃度と同じ 0.10 mol/L となるように NaCl 水

【ポイント】

ファンツホッフの法則

非電解質の希薄溶液の浸透圧 Π [Pa] は、溶媒や溶質の種類には関係なく、溶液のモル濃度 c [mol/L] と絶対温度 T [K] に比例する。

$$\Pi = cRT$$

R : 気体定数 [Pa·L/(K·mol)]

電解質と非電解質

電解質: 水に溶けたとき電離してイオンを生じる物質。水に溶けるイオン結晶や酸や塩基などは電解質である。

非電解質: 水に溶けたとき電離せずイオンを生じない物質。分子からなる物質の多くは非電解質である。

溶液をつくれればよい。したがって、必要な NaCl (モル質量 58.5 g/mol) の質量を w [g] とすると、

$$\frac{w \text{ [g]}}{58.5 \text{ g/mol}} \times 2 \times \frac{1000}{100} / \text{L} = 0.10 \text{ mol/L}$$

$$\text{よって、} w = 2.92 \times 10^{-1} \div 2.9 \times 10^{-1} \text{ g}$$

II

問 4 図 3 において A 側と B 側の液面の高さが一致しているのは、A 側の液面にかかるおもりの重さによる圧力が A 側の溶液 (デンプン 1.0 g が溶けた水溶液 200 mL) の浸透圧と等しくなっているためである。したがって、求めるデンプンの分子量を M とすると、デンプンは非電解質だから、③式より、

$$4.9 \times 10^2 \text{ Pa} \times \frac{200}{1000} \text{ L} \\ = \frac{1.0 \text{ g}}{M \text{ [g/mol]}} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K}$$

$$\text{よって、} M = 2.54 \times 10^4 \div 2.5 \times 10^4$$

問 5 図 2 で液面の高さの差が h [cm] で変化しなくなったのは、 h [cm] の水溶液柱による圧力 ($98 \text{ Pa/cm} \times h \text{ [cm]} = 98h \text{ [Pa]}$) が A 側の水溶液の浸透圧と等しくなっているためである。ただし、A 側の水溶液は水の浸透により体積が増加しているのも、浸透前よりも濃度が小さくなっている点に注意する必要がある。

図 2 では図 1 の場合より B 側の液面が $\frac{h}{2}$ [cm] 低くなり、A 側の液面が $\frac{h}{2}$ [cm] 高くなっているため、A 側の水溶液の体積は浸透前より、 $\left(4.0 \text{ cm}^2 \times \frac{h}{2} \text{ [cm]}\right) = 2.0h \text{ [cm}^3\text{]}$ 増加している。よって、浸透後の A 側の水溶液について、③式より、

$$98h \text{ [Pa]} \times \frac{200 + 2.0h}{1000} \text{ [L]} \\ = \frac{1.0 \text{ g}}{2.54 \times 10^4 \text{ g/mol}} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K}$$

これを整理すると、

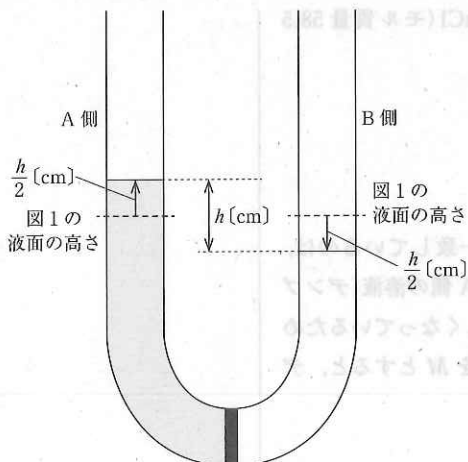
$$h^2 + 100h - 500 = 0$$

解の公式より、 $h > 0$ を考慮して、

$$h = -50 + \sqrt{50^2 + 500}$$

$$= -50 + 10\sqrt{30}$$

$$= -50 + 10 \times 5.48 = 4.8 \text{ cm}$$



【別解】

浸透前(図1または図3)のA側の水溶液について、

$$4.9 \times 10^2 \text{ Pa} \times \frac{200}{1000} \text{ L} = \frac{1.0 \text{ g}}{2.54 \times 10^4 \text{ g/mol}} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273+27) \text{ K} \quad \text{④}$$

浸透後(図2)のA側の水溶液について、

$$98h \text{ [Pa]} \times \frac{200+2.0h}{1000} \text{ [L]} = \frac{1.0 \text{ g}}{2.54 \times 10^4 \text{ g/mol}} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273+27) \text{ K} \quad \text{⑤}$$

④式と⑤式より、

$$98h \times \frac{200+2.0h}{1000} = 4.9 \times 10^2 \times \frac{200}{1000}$$

これを整理すると、

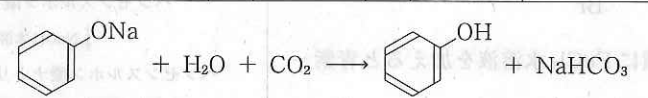
$$h^2 + 100h - 500 = 0$$

以下同じ。

問6 実験で用いた半透膜はグルコースが通過できるので、グルコースは半透膜を通過してB側からA側に拡散し、長時間放置すると、A側とB側のグルコースの濃度は同じになる。そのため、A側の溶液の方がB側の溶液よりデンプンが溶解している分だけ溶質粒子のモル濃度が大きくなる。温度が一定のとき、溶液の浸透圧は溶質粒子のモル濃度に比例するので、A側の溶液の方がB側の溶液よりデンプンが溶解している分だけ浸透圧が大きくなる。よって、A側の溶液とB側の溶液の浸透圧の差は実験1と同じになり、最終的な結果も実験1と同じになる。したがって、液面の高さはA側の方が高く、 $h' = h$ 、つまり h' は h の1.0倍である。結局、グルコースを溶かしても浸透圧には寄与しないのである。

4 芳香族化合物, アミノ酸

【解答】

I	問1	スルホン化	問2	(ウ)	問3	(エ)
	問4					問5
II	問6	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	問7	ポリエチレンテレフタレート (PET)		
	問8	G	A			
III	問9	(オ)	問10	(1)	(エ)	(2) (N末端) A-Y-G (C末端)

【配点】 (30点)

I 問1 2点 問2 2点 問3 2点 問4 3点 問5 2点

II 問6 3点 問7 2点 問8 G 2点 A 4点

III 問9 2点 問10 (1) 3点 (2) 3点

【出題のねらい】

- I 芳香族化合物に関する基本的な知識を確認する問題である。
- II 芳香族化合物の構造決定を題材として、基本的な知識と思考力を試す問題である。
- III アミノ酸とペプチドに関する基本的な知識を確認する問題である。

【解説】

I

問1 ベンゼンに濃硫酸を混ぜて加熱するとスルホン化が起り、ベンゼンスルホン酸が生じる。

問2 ベンゼンスルホン酸を[NaOHで中和してベンゼンスルホン酸ナトリウムとしたのち、]NaOH(固体)とともに加熱融解する(アルカリ融解という)とナトリウムフェノキシドが生じる。[]内の操作は省略することも多く、本問の合成経路もこれを省略している。

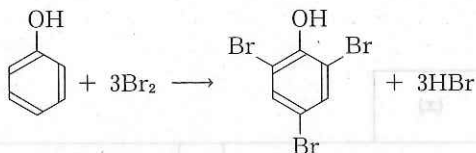
問3 (ア) フェノールは常温・常圧では固体であり、水に溶けにくい。

(イ) アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると銀が析出する(銀鏡反応)のはアルデヒドであり、フェノールは銀鏡反応を示さない。

(ウ) さらし粉水溶液を加えると赤紫色を呈するのはアニリンであり、フェノールではこの反応は起らない。

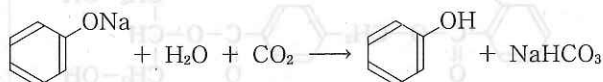
(エ) フェノールの水溶液に臭素水を加えると、2,4,6-トリプロモフェノールの白色沈殿が生じる。

【ポイント】

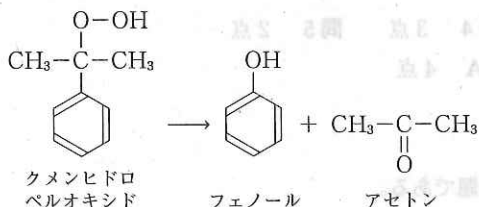


なお、一般に、フェノール類に FeCl_3 水溶液を加えると青紫～赤紫色を呈する。

問4 フェノールは炭酸 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) より弱い酸であるため、ナトリウムフェノキシド(フェノールの Na 塩)の水溶液に CO_2 を通じると、フェノールと NaHCO_3 が生じる(弱酸の遊離)。



問5 クメンを経由するフェノールの合成法(クメン法)の最終段階では、クメンヒドロペルオキシドに硫酸を加えて分解して、フェノールとアセトンを得る。



II

問6 A はエステル結合を 2 個もつから、A の加水分解は次のように表すことができる。



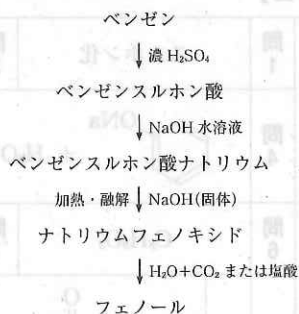
B と C はたがいに異性体の関係にあるから、その分子式は次のようになる。

$$(\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} - \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3) \times \frac{1}{2} = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$$

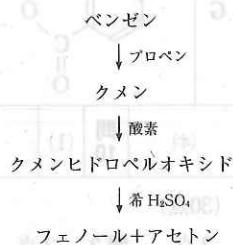
B, C はグリセリンのジエステルである A の加水分解によって生じるから、いずれも $-\text{COOH}$ をもつ。また、B, C は分子式 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ の芳香族化合物であり、 $-\text{COOH}$ 以外に $-\text{OH}$ または $-\text{O}-$ の構造をもつと推定されるが、A にエーテル結合が含まれないことから、B, C にもエーテル結合は含まれず、B, C は $-\text{OH}$ をもつことがわかる。さらに、B, C は FeCl_3 水溶液により呈色しないから、この $-\text{OH}$ はアルコール性 $-\text{OH}$ とわかる。以上より、B, C に可能な構造は次の (a)～(d) の 4 種類である。

フェノールの製法

(1) アルカリ融解法



(2) クメン法



フェノール類の性質

- ① 弱酸である。
炭酸よりも弱い酸である。
- ② 塩化鉄(III)水溶液を加えると青紫～赤紫色を呈する。

酸の強さの強弱

一般に、硫酸、塩化水素 > スルホン酸
> 炭酸 > 炭酸 > フェノール

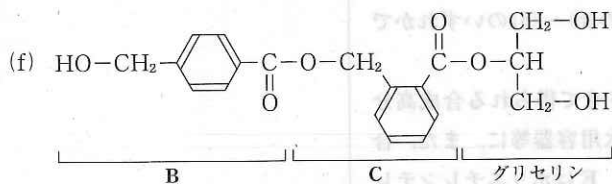
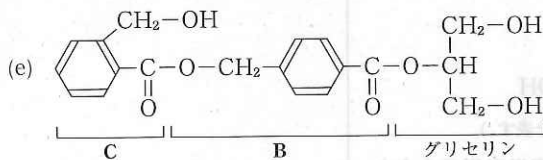
弱酸、弱塩基の遊離

弱酸の塩 + 強酸 → 強酸の塩 + 弱酸
弱塩基の塩 + 強塩基

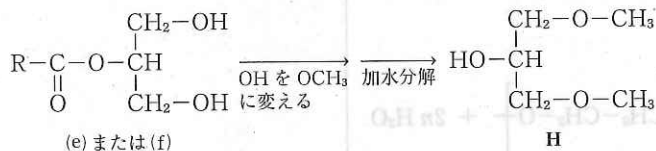
→ 強塩基の塩 + 弱塩基

実際、無水フタル酸は、グリセリン、高級脂肪酸とともに熱硬化性樹脂の一種であるアルキド樹脂(グリフタル樹脂)の原料として用いられている。よって、Cは前記(問6)の(b)と決まる。

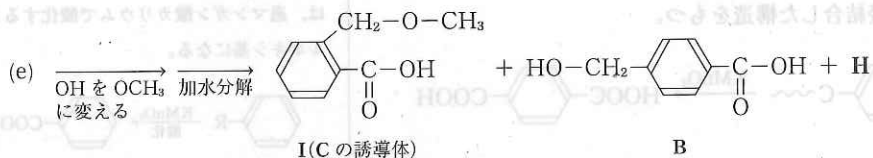
グリセリン、B、CからなるジエステルAは不斉炭素原子をもたないから、次の(e)、(f)のいずれかである。



(e)、(f)の分子中の-OHをすべて-OCH₃に変えてからエステル結合だけを加水分解すると、(e)、(f)のいずれからも同じグリセリンの誘導体を得られるから、これがHである。



Aの分子中の-OHをすべて-OCH₃に変えてからエステル結合だけを加水分解すると、HとともにBとIが得られるから、Aは上記の(e)と決まる。



III

問9 グリシン以外の α -アミノ酸は不斉炭素原子をもち、光学異性体が存在しうが、タンパク質中の α -アミノ酸のほとんどはL型であり、もう一方のD型はタンパク質中にはほとんど存在しない。

問10 (1) (ア) 正しい。分子中にペプチド結合を2個以上含むペプチド(トリペプチド以上のペプチド)に、NaOH水溶液とCuSO₄水溶液を加えると赤紫色を呈する(ビウレット反応)。トリペプチドPはビウレット反応を示す。

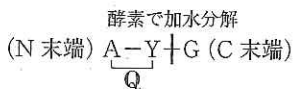
(イ) 正しい。ベンゼン環を含むアミノ酸やペプチドに濃HNO₃を加えたのち加熱すると黄色を呈し、これにNH₃水を加えて塩基性になると橙黄色を呈する(キサントプロテイン反応)。Pにはチロシン由来のベンゼン環があるので、キサントプロテイン反応を示す。

(ウ) 正しい。 α -アミノ酸やペプチドはアミノ基をもつため、ニンヒドリンを加えて加熱すると青紫～赤紫色を呈する(ニンヒドリン反応)。トリペプチドPはニンヒドリン反応を示す。

(エ) 誤り。システインなどのSを含む α -アミノ酸やペプチドにNaOH水溶液を加えて加熱したのち、(CH₃COO)₂Pb水溶液を加えるとPbSの黒色沈殿が生じる(硫黄の検出反応)。PはSを含まないのでこの反応を示さない。

(オ) 正しい。アラニン、チロシンはそれぞれ不斉炭素原子を1個もつから、Pは不斉炭素原子を2個もつ。不斉炭素原子が1個あると、そのまわりの原子・原子団の配置のちがいによる1組の立体異性体が存在するから、Pには、2²=4種類の立体異性体が存在する(天然に存在するのはそのうちの1種類である)。

(2) 酵素を使ってPをチロシンYのカルボキシ基側のペプチド結合で加水分解すると、ペプチドQ(ジペプチド)とグリシンGが得られたことから、Pのアミノ酸配列は次のように決まる。



α -アミノ酸

アミノ基-NH₂とカルボキシ基-COOHが同一の炭素原子に結合しているアミノ酸。

アミノ酸・ペプチド・タンパク質の検出反応

(i) ビウレット反応

タンパク質の水溶液にNaOH水溶液とCuSO₄水溶液を加えると赤紫色を呈する。トリペプチド以上のペプチドやタンパク質が示す。

(ii) キサントプロテイン反応

タンパク質の水溶液に濃HNO₃を加えて加熱すると黄色になり、冷却後、NH₃水などを加えて溶液を塩基性になると橙黄色に変化する。タンパク質やアミノ酸中のベンゼン環のニトロ化により呈色する。フェニルアラニン、チロシンなどのベンゼン環をもつアミノ酸およびこれらを含むペプチドやタンパク質が示す。

(iii) 硫黄の検出反応

システインなどのSを含むアミノ酸や、これらを含むペプチドやタンパク質にNaOH水溶液を加えて加熱し、これに酢酸を加えて中和した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると、PbSの黒色沈殿が生じる。

(iv) ニンヒドリン反応

アミノ酸にニンヒドリン水溶液を加えて加熱すると、青紫～赤紫色を呈する。ペプチドやタンパク質も呈色する。

