

クラス		受験番号	
出席番号		氏名	

2016年度 第1回 全統記述模試

学習の手引き 【解答・解説集】

# 数 学 ・ 理 科

【2016年5月実施】

● 数 学	1
● 理 科	
物理基礎	37
化学基礎	43
生物基礎	49
地学基礎	54
物 理	64
化 学	79
生 物	94
地 学	106

※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



1661210119501040



# 化学

## ① 結晶, 熱化学

### ▶ 解答 ◀

問1	あ	アルカリ	い	7	問2	F	問3	(イ)	(エ)
問4	(1)	6	(2)	$\sqrt{2}x$	(3)	$2.2 \text{ g/cm}^3$			
問5	(1)	$\text{Na(固)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{気})$							
	(2)	$\text{Cl}_2(\text{気}) = 2\text{Cl}(\text{気}) - 244 \text{ kJ}$							
	(3)	772 kJ/mol							

### ▶ 配点 ◀ (25点)

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

### 出題のねらい

電子配置と周期表, イオン結合およびイオン結晶についての知識を確認するとともに, 熱化学に関する理解度を試す問題である。

### ▶ 解説 ◀

問1 **あ** 水素を除く1族の元素(Li, Na, Kなど)はアルカリ金属とよばれ, いずれも1価の陽イオンになりやすい。

**い** 塩素の原子番号は17であり, Cl原子は17個の電子をもつ。この17個の電子は, K殻に2個, L殻に8個, M殻に7個収容されている。18族以外の典型元素では, 最外殻電子が価電子になるので, Cl原子の価電子はM殻の7個である。また, 18族の希ガスを除いた典型元素の価電子の数は, 周期表の族番号の1位の数と等しいことから, 17族の塩素の価電子は7個とわかる。なお, 希ガスは, 最外殻電子が8個(Heは2個)であり, 安定な電子配置をとるので, 他の原子と結びつきにくい。このことから, 希ガスの価電子は0個とする。

問2 周期表の17族元素はハロゲンとよばれ, 第2周期のハロゲンはフッ素Fである。また, 他の周期のハロゲンは, 第3周期は塩素Cl, 第4周期は臭素Br, 第5周期はヨウ素I, 第6周期はアスタチンAtである。

### 整理

#### 同族元素

H以外の1族元素をアルカリ金属, BeとMg以外の2族元素をアルカリ土類金属, 17族元素をハロゲン, 18族元素を希ガスという。

#### 電子配置

(1) 電子殻は, 内側から, K, L, M, N殻…とよばれる。

(2) 最大収容電子数は, K殻: 2個, L殻: 8個, M殻: 18個, N殻: 32個…である。

(3) 電子は内側の電子殻から収容されていく。

(4) 最外殻電子数は8を超えない(K殻は2を超えない)。

#### 価電子

原子が化学結合を形成するときに重要なはたらきをする電子で, 18族以外の典型元素では, 最外殻電子のことを指す。

典型元素の価電子の数

= 周期表の族番号の1位の数

ただし, 18族では, 価電子の数 = 0

問3 (ア) 二酸化炭素  $\text{CO}_2$  は、C原子とO原子が共有結合してできた分子であり、その固体(ドライアイス)は、 $\text{CO}_2$ 分子がファンデルワールス力によって結びついてできた分子結晶である。

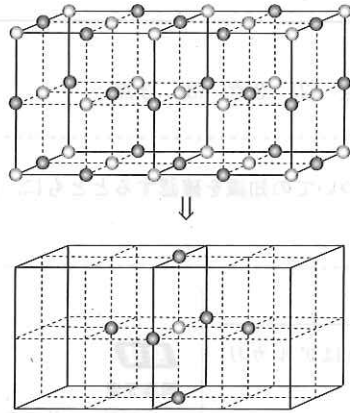
(イ) 臭化カリウム  $\text{KBr}$  は、 $\text{K}^+$ と $\text{Br}^-$ が静電気力(クーロン力)によって結びついてできたイオン結晶である。

(ウ) 二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  は、Si原子とO原子が互いに次々と共有結合することによってできた共有結合の結晶である。

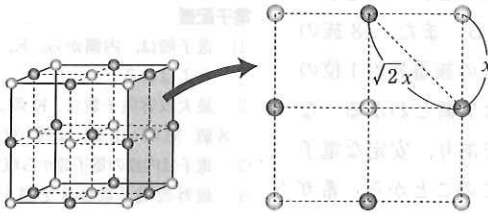
(エ) 塩化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は、 $\text{NH}_4^+$ と $\text{Cl}^-$ が静電気力(クーロン力)によって結びついてできたイオン結晶である。

(オ) 鉄  $\text{Fe}$  は、Fe原子が自由電子によって結びついてできた金属結晶である。

問4 (1) 次の図のように、 $\text{NaCl}$ の単位格子を2つ横に並べて、その中心にある $\text{Cl}^-$ に着目すると、1つの $\text{Cl}^-$ と最も近い距離にある $\text{Na}^+$ の数( $\text{Cl}^-$ の配位数)は6とわかる。また、同様に、 $\text{Na}^+$ の配位数も6である。



(2) 次の図より、最も近い距離にある2つの $\text{Na}^+$ の中心間の距離は、 $\sqrt{2}x$ で表される。



(3) 次の図より、単位格子の各辺の中心には $\frac{1}{4}$ 個、単位格子の中心には1個の $\text{Na}^+$ がある。よって、単位格子に含まれる $\text{Na}^+$ の数は、

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

また、単位格子の各頂点には $\frac{1}{8}$ 個、各面の中心には $\frac{1}{2}$ 個の $\text{Cl}^-$ がある。よって、単位格子に含まれる $\text{Cl}^-$ の数は、

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

### 整理

#### 結晶の種類

##### 共有結合の結晶

全原子が共有結合で結びついてできた結晶であり、巨大分子とみなすこともできる。

##### イオン結晶

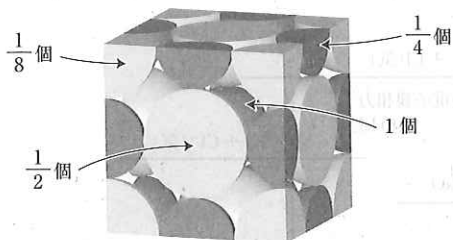
陽イオンと陰イオンが静電気力(クーロン力)で結びついてできた結晶。

##### 金属結晶

全原子が価電子を共有して金属結合で結びついてできた結晶。

##### 分子結晶

分子が分子間力で結びついてできた結晶。



NaCl のモル質量は 58.5 g/mol だから、 $\text{Na}^+$  1 個と  $\text{Cl}^-$  1 個の質量の合計は、

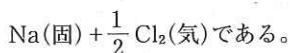
$$\frac{58.5 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} = \frac{58.5}{6.0} \times 10^{-23} \text{ g}$$

したがって、NaCl の結晶の密度は、

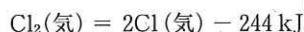
$$\frac{58.5}{6.0} \times 10^{-23} \text{ g} \times 4$$

$$\frac{1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3}{2.16 \text{ g/cm}^3} = 2.16 \text{ g/cm}^3 \doteq 2.2 \text{ g/cm}^3$$

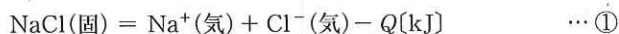
問 5 (1) 図 2 中の **A** から NaCl(固) が生じるときの反応熱 411 kJ は、表中の反応熱の値より、NaCl(固) の生成熱を表していることがわかる。生成熱は、化合物 1 mol がその成分元素の単体から生じるときの反応熱だから、**A** に適する式は



(2) Cl-Cl 結合の結合エネルギーは 244 kJ/mol だから、 $\text{Cl}_2(\text{気})$  1 mol がばらばらの気体状態の原子になるとき、244 kJ のエネルギーが吸収されるので、このときの変化は次の熱化学方程式で表される。

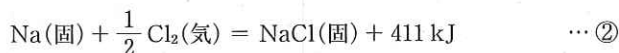


(3) NaCl の格子エネルギー  $Q$  [kJ/mol] は ① 式で表される。



また、表中の反応熱をそれぞれ熱化学方程式で表すと次のようになる。

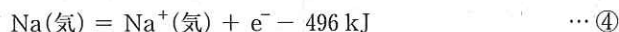
NaCl(固) の生成熱：



Na(固) の昇華熱：



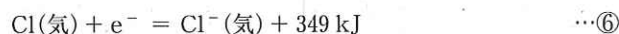
Na(気) のイオン化エネルギー：



Cl-Cl 結合の結合エネルギー：



Cl(気) の電子親和力：



①～⑥ 式を用いて、図 2 を完成させると次のようになる。

### 解法のポイント

結晶の密度

$$\text{密度} = \frac{\text{単位格子中の原子の質量の総和}}{\text{単位格子の体積}}$$

### 定義

生成熱

化合物 1 mol が成分元素の最も安定な単体から生成するときの反応熱。

結合エネルギー

結合 1 mol を切断して気体状態の原子にするのに必要なエネルギー。

(第一)イオン化エネルギー

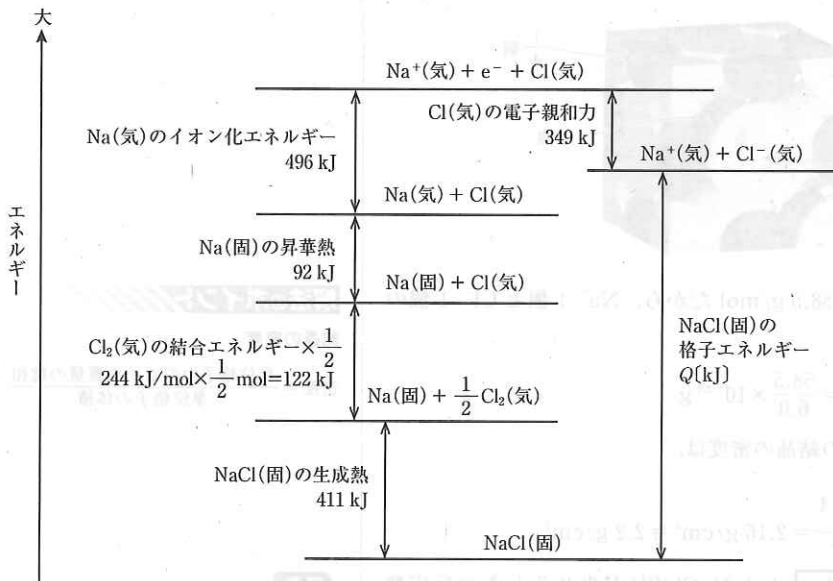
原子から電子 1 個を取り去って 1 価の陽イオンにするのに必要なエネルギー。

電子親和力

原子が電子 1 個を受け取り 1 価の陰イオンになるときに放出するエネルギー。

昇華熱

物質 1 mol が固体から気体に変化するとき吸収される熱量。



上図より、NaCl(固)の格子エネルギー  $Q$  [kJ/mol] は、

$$Q[\text{kJ/mol}] \times 1 \text{ mol} + 349 \text{ kJ} = 411 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 92 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ}$$

よって、 $Q = 772 \text{ kJ/mol}$

**別解**

$$\textcircled{1} = -\textcircled{2} + \textcircled{3} + \textcircled{4} + \textcircled{5} \times \frac{1}{2} + \textcircled{6} \quad \text{だから、}$$

$$-Q[\text{kJ}] = -411 \text{ kJ} - 92 \text{ kJ} - 496 \text{ kJ} - 244 \text{ kJ} \times \frac{1}{2} + 349 \text{ kJ}$$

よって、 $Q = 772 \text{ kJ}$

2 酸・塩基, 反応の量的関係

▶ 解答 ◀

問1	13.0	問2	名称	ホールピペット	記号	(ウ)	問3	(ウ)
問4	無色 から 淡赤色		問5	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$				
問6	$x + 2y = 0.12$		問7	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{BaSO}_4$				
問8	塩化水素	$4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$		硫酸	$4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$			
問9	(1)				(2)			

▶ 配点 ◀ (27点)

問1 3点 問2 名称: 2点 記号: 1点 問3 2点 問4 2点  
 問5 3点 問6 3点 問7 3点 問8 各2点×2 問9 (1) 2点 (2) 2点

出題のねらい

塩酸と硫酸の混合水溶液を題材に, 中和滴定の実験操作および反応における物質の量的関係に関する理解度を試す問題である。

▶ 解説 ◀

問1 NaOHは1価の強塩基だから,  $0.100 \text{ mol/L}$ のNaOH水溶液の水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ である。ここで,

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

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

したがって, この水溶液の  $\text{pH} = 13.0$ である。

問2 正確な体積の溶液をはかり取るときはホールピペット(ウ)を用いる。なお, (ア)は三角フラスコ, (イ)はメスシリンダー, (エ)は駒込ピペット, (オ)はメスフラスコである。

整理

$\text{pH}$ (水素イオン指数)

$$[\text{H}^+] = 10^{-a} \text{ mol/L} \text{ のとき,}$$

$$\text{pH} = a$$

すなわち,  $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$

問3 水洗いして濡れたままのビュレットに水溶液を入れると、内壁についている水で水溶液が薄まってしまう。このような場合、使用する水溶液([操作2]ではNaOH水溶液)でビュレットの内壁を数回すすいでから用いる。この操作を共洗いという。ホールピペットも同様に共洗いしてから用いる。なお、ビュレットやホールピペットやメスフラスコなどの正確な目盛りのついたガラス器具は、加熱するとガラスが熱膨張により変形して体積を正確に測定できなくなるため、加熱乾燥してはいけない。

問4 フェノールフタレインは、その変色域(pH 8.0~9.8)より酸性側では無色、塩基性側では赤色を示す。[操作2]では中和点の前後で、コニカルピーカーA内の水溶液は酸性から塩基性に変化するので、水溶液が無色から淡赤色になったところを終点とする。なお、はっきりと赤色になったところを終点とすると、中和点を大きく越えてしまったことになる。

問5 [操作2]では次の2つの中和反応が起こる。



問6 [操作2]において、HClは1価の酸、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は2価の酸、NaOHは1価の塩基だから、中和の量的関係より、

$$1 \times x [\text{mol/L}] \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} + 2 \times y [\text{mol/L}] \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \\ = 1 \times 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{12.0}{1000} \text{ L}$$

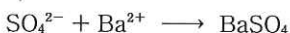
これを整理すると、

$$x + 2y = 0.12 \quad \dots \textcircled{1}$$

問7 混合水溶液XにBaCl<sub>2</sub>水溶液を加えると、X中のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とBaCl<sub>2</sub>が反応して、BaSO<sub>4</sub>の白色沈殿が生じる。



この変化をイオン反応式で表すと、次のようになる。



問8 [操作3]において、BaCl<sub>2</sub>水溶液を十分に加えると、X中のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>はすべてBaSO<sub>4</sub>となって沈殿するので、生じたBaSO<sub>4</sub>(モル質量233 g/mol)の質量より、

$$\frac{93.2}{1000} \text{ g} = y [\text{mol/L}] \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} \times 233 \text{ g/mol}$$

よって、 $y = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

これと①式より、

$$x = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

問9 与えられたグラフより、BaCl<sub>2</sub>水溶液をV[mL]加えたとき、Ba<sup>2+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が過不足なく反応してBaSO<sub>4</sub>がn[mol]生じることがわかる。よって、用いた混合水溶液X中に含まれるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の物

## 整理

### 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。内部が水で濡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。内部が水で濡れているときは、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。内部が水で濡れているときは、共洗いしてから使用する。

## 整理

### 指示薬

#### フェノールフタレイン

変色域：(無色)pH 8.0 ~ pH 9.8(赤色)

#### メチルレッド

変色域：(赤色)pH 4.2 ~ pH 6.2(黄色)

#### メチルオレンジ

変色域：(赤色)pH 3.1 ~ pH 4.4(黄色)

## 解法のポイント

### 中和の量的関係

酸が放出するH<sup>+</sup>の物質量 [mol]

= 塩基が受け取るH<sup>+</sup>の物質量 [mol]

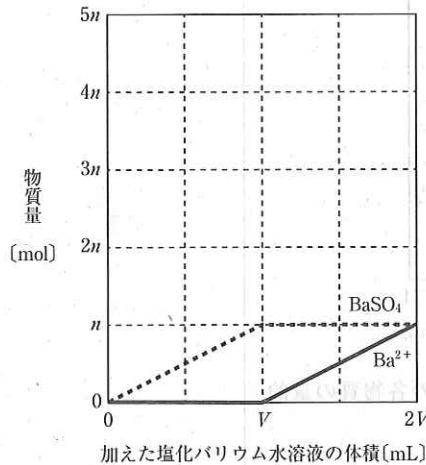
(塩基が放出するOH<sup>-</sup>の物質量 [mol])

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、

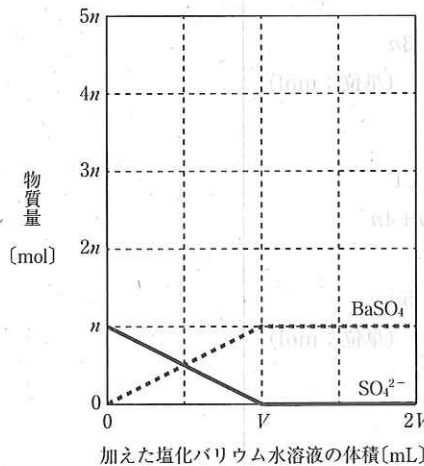
$$n \times c \times \frac{v}{1000} = n' \times c' \times \frac{v'}{1000}$$



質量と  $\text{BaCl}_2$  水溶液  $V[\text{mL}]$  中に含まれる  $\text{Ba}^{2+}$  の物質量はいずれも  $n[\text{mol}]$  でたがいに等しい。加えた  $\text{BaCl}_2$  水溶液の体積が  $V[\text{mL}]$  以下では、 $\text{Ba}^{2+}$  がすべて  $\text{BaSO}_4$  として沈殿するため、水溶液中に  $\text{Ba}^{2+}$  は存在しないが、 $\text{BaCl}_2$  水溶液を  $V[\text{mL}]$  より多く加えると、未反応の  $\text{Ba}^{2+}$  が水溶液中に残る。 $\text{BaCl}_2$  水溶液を  $2V[\text{mL}]$  加えたとき、水溶液中に残る  $\text{Ba}^{2+}$  の物質量は  $n[\text{mol}]$  だから、加えた  $\text{BaCl}_2$  水溶液の体積と水溶液中の  $\text{Ba}^{2+}$  の物質量の関係は次のようになる。

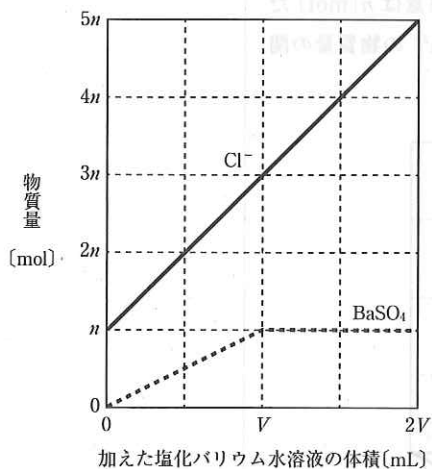


なお、加えた  $\text{BaCl}_2$  水溶液の体積と水溶液中の  $\text{SO}_4^{2-}$  の物質量の関係は次のようになる。



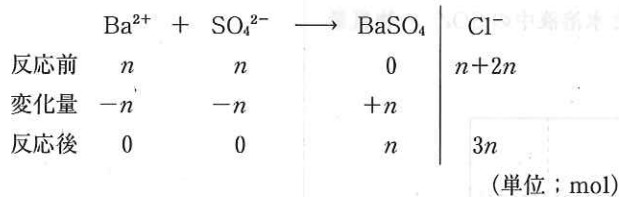
また、問 8 より、混合水溶液 X 中には  $\text{SO}_4^{2-}$  と同じ物質量の  $\text{Cl}^-$  が含まれるので、用いた混合水溶液 X 中に含まれる  $\text{Cl}^-$  の物質量は  $n[\text{mol}]$  である。 $\text{BaCl}_2$  水溶液を加えても  $\text{Cl}^-$  は反応しないので、 $\text{BaCl}_2$  水溶液を加えると、水溶液中の  $\text{Cl}^-$  の物質量は増加

する。BaCl<sub>2</sub>水溶液 V[mL] 中には Cl<sup>-</sup> が 2n[mol] 含まれるので、BaCl<sub>2</sub>水溶液を V[mL] 加えたとき、水溶液中に含まれる Cl<sup>-</sup> の物質量は 3n[mol] であり、2V[mL] 加えたときには 5n[mol] となる。したがって、加えた BaCl<sub>2</sub>水溶液の体積と水溶液中の Cl<sup>-</sup> の物質量の関係は次のようになる。

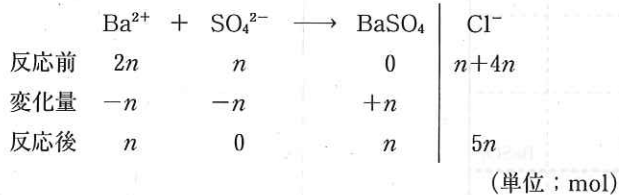


BaCl<sub>2</sub>水溶液を V[mL], 2V[mL] 加えたときの各物質の量的関係を整理すると、次のようになる。

BaCl<sub>2</sub>水溶液を V[mL] 加えたとき



BaCl<sub>2</sub>水溶液を 2V[mL] 加えたとき



### 3 酸化・還元

#### ▶解答◀

問1	(1)	-1	(2)	+6	問2	(イ)	(カ)
問3	あ	$8\text{H}^+ + 5\text{e}^-$			い	$4\text{H}_2\text{O}$	
問4	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$						
問5	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$						
問6	(1)	1.5 mol		(2)	3.6 mg/L		

#### ▶配点◀ (23点)

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

#### 出題のねらい

酸化数や酸化剤と還元剤の反応など酸化還元の基本の確認と、CODを題材とした酸化還元反応の量的関係に関する応用力を試す問題である。

#### ▶解説◀

問1 (1) 化合物中のO原子の酸化数は通常-2であるが、 $\text{H}_2\text{O}_2$ などの過酸化物中では-1である。

(2) Cr原子の酸化数を $x$ とすると、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の酸化数の総和が0だから、

$$(+1) \times 2 + x \times 2 + (-2) \times 7 = 0 \quad \text{よって、} x = +6$$

問2 一般に、反応物または生成物に単体を含む反応は、酸化還元反応である。よって、(ア)、(ウ)、(オ)は酸化還元反応である。残る(イ)、(エ)、(カ)については、酸化数の変化を考える。

(イ)ではFeの酸化数が+3から+2へ、Snの酸化数が+2から+4へ、それぞれ変化しているから、酸化還元反応である。

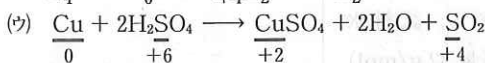
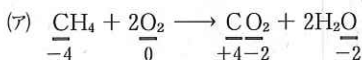
(エ)、(カ)では酸化数が変化している原子はなく、

(エ)では  $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$  の酸塩基反応が、

(カ)では  $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$  の沈殿生成反応が起こっている。

よって、酸化還元反応でないのは(エ)、(カ)である。

なお、(ア)、(ウ)、(オ)の酸化数の変化は次のとおりである。



#### 整理

##### 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)

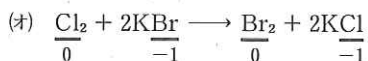
他の原子の酸化数は、

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。



問3 酸化剤や還元剤が変化するときの電子 $e^-$ を含むイオン反応式は、右の「整理」に記した手順でつくれるが、次の手順①～④でもつくれる。ただし、いずれの手順でも、代表的な酸化剤や還元剤が何に変化するかは覚えておく必要がある。

$\text{MnO}_4^-$ が $\text{Mn}^{2+}$ に変化するときの電子を含むイオン反応式

① 反応前後の変化を化学式で書く。



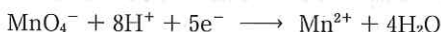
② 両辺のO原子の数を $\text{H}_2\text{O}$ を加えて合わせる。



③ 両辺のH原子の数を $\text{H}^+$ を加えて合わせる。



④ 両辺の電荷を $e^-$ を加えて合わせる。



問4 硫酸酸性の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液に $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液を加えたときのイオン反応式は、(ii)式+(iii)式 $\times 3$ より、 $e^-$ を消去して、



問5 KIは還元剤としてはたらくため、KIと $\text{H}_2\text{O}_2$ の反応では、 $\text{H}_2\text{O}_2$ は酸化剤としてはたらく。 $\text{H}_2\text{O}_2$ が酸性の水溶液中で酸化剤としてはたらくときの変化は次の(vi)式で表される。



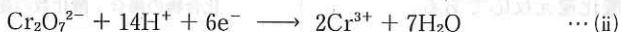
KIが還元剤としてはたらくときの変化は(iv)式で表されるので、硫酸酸性のKI水溶液に $\text{H}_2\text{O}_2$ 水を加えたときのイオン反応式は、(vi)式+(iv)式より、 $e^-$ を消去して、



この両辺に $2\text{K}^+$ と $\text{SO}_4^{2-}$ を加えると、化学反応式が得られる。



問6 (1)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ および $\text{O}_2$ が酸化剤としてはたらくときの変化は、次の(ii)式、(v)式で表される。



(ii)式と(v)式より、1 molの $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ は6 molの電子を受け取るので、6 molの電子を受け取る $\text{O}_2$ の物質量は $\left(\frac{6 \text{ mol}}{4}\right) = 1.5 \text{ mol}$ である。

このように、同じ物質量の電子を受け取るのに必要な酸化剤の物質量を比べると、 $\text{O}_2$ の物質量は $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の物質量の1.5倍である。

(2) 試料水100 mL中の有機物を酸化するのに、 $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液が3.0 mL必要であったことから、試料水100 mL中の有機物を酸化するのに必要な $\text{O}_2$ (モル質量32 g/mol)

### 整理

電子を含むイオン反応式(半電池反応式)のつくり方

- ① 酸化剤または還元剤の反応前後の変化を化学式で書く。このとき、酸化数が変化した原子の数を両辺で等しくする。
- ② 酸化数が変化した分だけ、移動した電子 $e^-$ を加える。(酸化剤の変化では左辺に、還元剤の変化では右辺に、電子 $e^-$ を加える。)
- ③ 両辺の電荷が等しくなるように、 $\text{H}^+$ (酸性条件)または $\text{OH}^-$ (塩基性条件)を加える。
- ④ 両辺の原子の数を、 $\text{H}_2\text{O}$ を加えることにより等しくする。

の物質量は、

$$(2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times \frac{3.0}{1000} \text{ L} \times 1.5) \text{ mol}$$

したがって、この試料水のCODは、

$$32 \times 10^3 \text{ mg/mol} \times (2.50 \times 10^{-3} \times \frac{3.0}{1000} \times 1.5) \text{ mol} \times \frac{1000}{100} / \text{L}$$

$$= 3.6 \text{ mg/L}$$

なお、CODを測定するとき、試料水中の有機物などの被酸化性物質を酸化する際に、日本では $\text{KMnO}_4$ を用いるが、諸外国では $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ が用いられている。

解説 ①

解答

問1	$6.0 \times 10^3 \text{ Pa}$	問2
問3	$2.0 \times 10^3 \text{ Pa}$	問4
問5	$0.30 \text{ mol}$	問6

## 4 気体

### ▶解答◀

問1	$6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$	問2	(1)	$6.0 \times 10^4$	(2)	( $\times$ )
問3	$2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$	問4	$6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$		問5	$1.9 \times 10^4 \text{ Pa}$
問6	$0.20 \text{ g/L}$	問7	$1.8 \times 10^4 \text{ Pa}$		問8	$0.020 \text{ mol}$

### ▶配点◀ (25点)

問1 3点 問2 (1) 3点 (2) 2点 問3 2点 問4 2点 問5 3点  
 問6 3点 問7 3点 問8 4点

### 出題のねらい

気体の法則，混合気体，蒸気圧に関して，基礎力を確認するとともに応用力を試す問題である。

### ▶解説◀

問1 容器A内の窒素  $\text{N}_2$  の圧力  $P_{\text{N}_2}[\text{Pa}]$  は，状態方程式より，

$$P_{\text{N}_2}[\text{Pa}] \times 8.3 \text{ L} \\ = 0.15 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 127) \text{ K}$$

よって， $P_{\text{N}_2} = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$

問2 (1) 容器B内の水蒸気の圧力  $P_{\text{H}_2\text{O}}[\text{Pa}]$  は， $\text{H}_2\text{O}$  がすべて気体であると仮定すると，状態方程式より，

$$P_{\text{H}_2\text{O}}[\text{Pa}] \times 16.6 \text{ L} \\ = 0.30 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 127) \text{ K}$$

よって， $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$

(2) (1) で求めた圧力 ( $6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ ) は  $127^\circ\text{C}$  の飽和水蒸気圧  $2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$  より小さいので，仮定は正しく，容器B内の  $\text{H}_2\text{O}$  はすべて気体として存在している。したがって，水蒸気の圧力は  $6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  である。

問3, 4 コックCを開けると， $\text{N}_2$  の一部が容器Aから容器Bに，水蒸気の一部が容器Bから容器Aに移動し，容器A内と容器B内はともに  $\text{N}_2$  と水蒸気の混合気体になる。この変化は容器A内と容器B内の  $\text{N}_2$  の分圧および水蒸気分圧がそれぞれ等しくなるまで続く。よって，容器A内と容器B内の圧力(全圧)が変化しなくなったときには， $\text{N}_2$  の分圧および水蒸気分圧は容器A内と容器B内でそれぞれ等しくなっている。

コックCを開けると， $\text{N}_2$  と水蒸気の体積はいずれも ( $8.3 + 16.6 =$ )  $24.9 \text{ L}$  に変化する。 $\text{N}_2$  はすべて気体であり，温度と気体の物質量が一定の場合，ボイルの法則が成り立つので， $\text{N}_2$  の分圧  $P_{\text{N}_2}[\text{Pa}]$  は，

### 解法のポイント

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，

$P > P_0$  : 気体と液体が共存する(気液平衡)。気体の圧力は  $P_0$  となる。

$P \leq P_0$  : すべて気体で，液体は存在しない。気体の圧力は  $P$  となる。

### 整理

ドルトンの分圧の法則

全圧 = 分圧の総和

全圧

混合気体全体が示す圧力。

分圧

混合気体の全体積を各成分気体が単独で占めるとしたときに示す圧力。

$$6.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 8.3 \text{ L} = P_{\text{N}_2} [\text{Pa}] \times 24.9 \text{ L}$$

$$\text{よって, } P_{\text{N}_2} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

また、 $\text{H}_2\text{O}$  がすべて気体であると仮定すると、 $\text{N}_2$  の場合と同様にボイルの法則が成り立つので、水蒸気の分圧  $P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Pa}]$  は、

$$6.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 16.6 \text{ L} = P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Pa}] \times 24.9 \text{ L}$$

$$\text{よって, } P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

この値は  $127^\circ\text{C}$  の飽和水蒸気圧  $2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$  より小さいので、仮定は正しく、 $\text{H}_2\text{O}$  はすべて気体であり、水蒸気の分圧は  $4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  である(補足参照)。したがって、求める全圧は、

$$P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa} + 4.0 \times 10^4 \text{ Pa} = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

#### 補足

操作 I で  $\text{H}_2\text{O}$  はすべて気体だから、操作 II でコックを開けて体積を大きくしたときも  $\text{H}_2\text{O}$  はすべて気体である。よって、ボイルの法則より、 $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  と即座に求めてもよい。

問5 コック C を開けたまま温度を  $27^\circ\text{C}$  にしても、 $\text{N}_2$  はすべて気体であり、気体の物質量が一定の場合、ボイル・シャルルの法則が成り立つので、 $\text{N}_2$  の分圧  $P_{\text{N}_2} [\text{Pa}]$  は、

$$\frac{2.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 24.9 \text{ L}}{(273+127)\text{K}} = \frac{P_{\text{N}_2} [\text{Pa}] \times 24.9 \text{ L}}{(273+27)\text{K}}$$

$$\text{よって, } P_{\text{N}_2} = 1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

また、 $\text{H}_2\text{O}$  がすべて気体であると仮定すると、 $\text{N}_2$  の場合と同様にボイル・シャルルの法則が成り立つので、水蒸気分圧  $P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Pa}]$  は、

$$\frac{4.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 24.9 \text{ L}}{(273+127)\text{K}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Pa}] \times 24.9 \text{ L}}{(273+27)\text{K}}$$

$$\text{よって, } P_{\text{H}_2\text{O}} = 3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

この値は  $27^\circ\text{C}$  の飽和水蒸気圧  $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  より大きいので、仮定は誤りで、 $\text{H}_2\text{O}$  は気液平衡の状態にあり、水蒸気分圧は  $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  (飽和水蒸気圧)となる。したがって、求める全圧は、

$$P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.5 \times 10^4 \text{ Pa} + 4.0 \times 10^3 \text{ Pa} = 1.9 \times 10^4 \text{ Pa}$$

問6 一般に、温度  $T [\text{K}]$ 、圧力  $P [\text{Pa}]$  で  $V [\text{L}]$  の体積を占める気体の質量が  $w [\text{g}]$  であるとき、この気体のモル質量を  $M [\text{g/mol}]$  とすると、この気体の物質量は  $\frac{w}{M} [\text{mol}]$  だから、状態方程式より、

$$P \times V = \frac{w}{M} \times RT$$

この気体の密度を  $d [\text{g/L}]$  とすると、

$$d = \frac{w}{V} = \frac{PM}{RT}$$

操作 III の後、容器 A と容器 B の圧力と温度はたがいに等しく、 $\text{N}_2$  と水蒸気は均一に広がっているから、 $\text{N}_2$  と水蒸気の混合気体の

#### 整理

##### ボイルの法則

温度が一定のとき、一定量の気体の体積  $V$  は、圧力  $P$  に反比例する。

$$PV = k (k \text{ は定数})$$

#### 整理

##### ボイル・シャルルの法則

一定量の気体の体積  $V$  は、圧力  $P$  に反比例し、絶対温度  $T$  に比例する。

$$\frac{PV}{T} = k (k \text{ は定数})$$

平均分子量を  $\bar{M}$  とすると、問5の結果より、この混合気体の密度  $d(\text{g/L})$  は、

$$d(\text{g/L}) = \frac{1.9 \times 10^4 \text{ Pa} \times \bar{M} (\text{g/mol})}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K}}$$

ここで、混合気体中の  $\text{N}_2$  と水蒸気の物質質量比は分圧の比に等しいから、この混合気体の平均分子量  $\bar{M}$  は、問5の結果より、

$$\begin{aligned} \bar{M} &= 28 \times \frac{1.5 \times 10^4}{1.5 \times 10^4 + 4.0 \times 10^3} + 18 \times \frac{4.0 \times 10^3}{1.5 \times 10^4 + 4.0 \times 10^3} \\ &= 28 \times \frac{15}{19} + 18 \times \frac{4.0}{19} = \frac{492}{19} \end{aligned}$$

したがって、求める密度  $d(\text{g/L})$  は、

$$\begin{aligned} d(\text{g/L}) &= \frac{1.9 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{492}{19} \text{ g/mol}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K}} = 0.197 \text{ g/L} \\ &\doteq 0.20 \text{ g/L} \end{aligned}$$

**別解**

容器Aと容器Bの圧力と温度が同じなので、容器A内の気体の密度と容器B内の気体の密度は同じになる。そこで、容器A内と容器B内の気体の質量の合計と体積(24.9 L)から密度を求める。

$\text{N}_2$ (モル質量 28 g/mol)の質量は、

$$28 \text{ g/mol} \times 0.15 \text{ mol} = 4.2 \text{ g}$$

水蒸気(モル質量 18 g/mol)の質量  $w(\text{g})$  は、状態方程式より、

$$\begin{aligned} 4.0 \times 10^3 \text{ Pa} \times 24.9 \text{ L} \\ &= \frac{w(\text{g})}{18 \text{ g/mol}} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K} \end{aligned}$$

よって、 $w = 0.72 \text{ g}$

したがって、求める密度は、

$$\frac{(4.2 + 0.72) \text{ g}}{24.9 \text{ L}} = 0.197 \text{ g/L} \doteq 0.20 \text{ g/L}$$

問7, 8 容器A内と容器B内の温度が異なる場合も、容器A内と容器B内の  $\text{N}_2$  の分圧および水蒸気分圧がそれぞれ等しくなるまで  $\text{N}_2$  および水蒸気が移動する。したがって、 $\text{N}_2$  の分圧および水蒸気分圧は容器A内と容器B内でそれぞれ等しい。ここで、 $\text{N}_2$  の物質質量について、次の関係が成り立つ。

$$\left( \text{容器A内の} \right) \left( \text{容器B内の} \right) = \left( \text{N}_2 \text{の} \right) \left( \text{全物質質量} \right)$$

$\text{N}_2$  の物質質量は  $\frac{P_{\text{N}_2} V}{RT}$  [mol] と表され、 $\text{N}_2$  はすべて気体だから、

$\text{N}_2$  の分圧  $P_{\text{N}_2}$  [Pa] は、

$$\begin{aligned} \frac{P_{\text{N}_2} (\text{Pa}) \times 8.3 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K}} \\ + \frac{P_{\text{N}_2} (\text{Pa}) \times 16.6 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 127) \text{ K}} = 0.15 \text{ mol} \end{aligned}$$



よって、 $P_{N_2} = 1.8 \times 10^4 \text{ Pa}$

また、 $H_2O$  の物質について、次の関係が成り立つ。

$$\left( \begin{array}{c} \text{容器 A 内の} \\ H_2O \text{ の物質} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{容器 B 内の} \\ H_2O \text{ の物質} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} H_2O \text{ の} \\ \text{全物質} \end{array} \right)$$

水蒸気の物質量は  $\frac{P_{H_2O}V}{RT}$  [mol] と表され、 $H_2O$  がすべて気体であると仮定すると、水蒸気の分圧  $P_{H_2O}$  [Pa] は、

$$\frac{P_{H_2O}(\text{Pa}) \times 8.3 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 27) \text{ K}} + \frac{P_{H_2O}(\text{Pa}) \times 16.6 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 127) \text{ K}} = 0.30 \text{ mol}$$

よって、 $P_{H_2O} = 3.6 \times 10^4 \text{ Pa}$

この値は  $127^\circ\text{C}$  の飽和水蒸気圧  $2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$  より小さいので、容器 B 内の  $H_2O$  はすべて気体として存在する。しかし、この値は  $27^\circ\text{C}$  の飽和水蒸気圧  $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  より大きいので、容器 A 内では  $H_2O$  の気体と液体が共存し、水蒸気の分圧は飽和水蒸気圧の  $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  である。よって、容器 B 内の水蒸気の分圧も  $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  となる。したがって、容器 B 内の水蒸気の物質  $n$  [mol] は、状態方程式より、

$$4.0 \times 10^3 \text{ Pa} \times 16.6 \text{ L} = n[\text{mol}] \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 127) \text{ K}$$

よって、 $n = 0.020 \text{ mol}$

なお、最終的には次の図のような状態になる。

