

クラス		受験番号	
出席番号		氏名	

2016年度 第3回 全統マーク模試  
 学習の手引き【解答・解説集】

# 数 学 ・ 理 科

【2016年10月実施】

• 数 学

数学①

数学Ⅰ	1
数学Ⅰ・数学A	20

数学②

数学Ⅱ	48
数学Ⅱ・数学B	58

• 理 科

理科①

物理基礎	83
化学基礎	90
生物基礎	99
地学基礎	105

理科②

物理	118
化学	129
生物	147
地学	161

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



1660630119502140





【解説】

第1問 物質の構成

問1 イオン化エネルギー

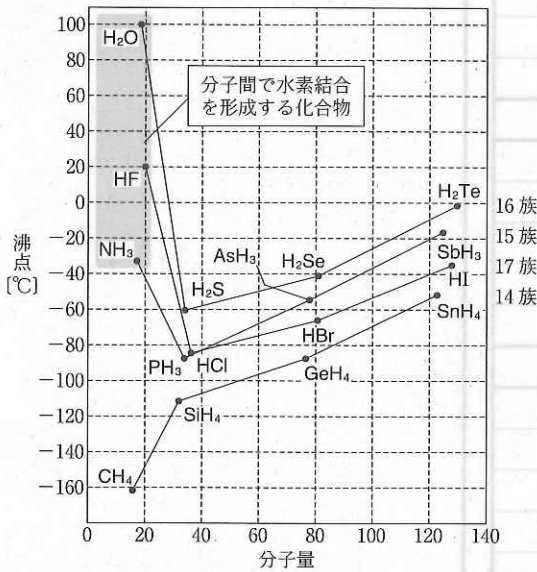
原子のイオン化エネルギーは、周期表で右上に位置する元素ほど大きくなる傾向にあり、同一周期では、18族の希ガス元素のイオン化エネルギーが最大である。よって、第3周期の元素では、②Arのイオン化エネルギーが最も大きい。

周期 \ 族	1	2	3~12	13	14	15	16	17	18
1									
2							⑥ O		⑤ Ne
3	④ Na			① Al				③ Cl	② Ar

① … ②

問2 水素化合物の沸点

周期表で14~17族の元素の水素化合物の沸点は、次の図のようになる。



NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HFは、それぞれの族の水素化合物中で分子量が最も小さいが、沸点が異常に高い。これは、NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HFの分子間には、ファンデルワールス力より強い水素結合が形成されるためである。したがって、ともに15族元素の水素化合物であるNH<sub>3</sub>とPH<sub>3</sub>では、NH<sub>3</sub>の方が沸点が高い。また、NH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oでは、常温・常圧でNH<sub>3</sub>は気体であり、H<sub>2</sub>Oは液体なので、H<sub>2</sub>Oの方が沸点が高い。以上より、沸点の高い順は、①H<sub>2</sub>O > NH<sub>3</sub> > PH<sub>3</sub>である。

なお、NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HFを除くと、14~17族それぞれにおいて、同族元素の水素化合物では、分子量が大きいほど、ファンデル

【ポイント】

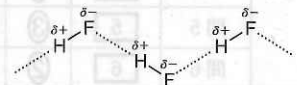
イオン化エネルギー(第一イオン化エネルギー)

原子から電子1個を取り去って、1価の陽イオンにするときに必要なエネルギー。イオン化エネルギーが小さい原子ほど陽イオンになりやすい。

水素結合

電気陰性度の大きいF, O, N原子と共有結合しているH原子と、別のF, O, N原子との間にはたらく静電的な引力。

水素結合の例(HF)



(—: 共有結合, .....: 水素結合)

ファンデルワールス力が強くなるため、沸点が高くなる。また、同周期の元素の水素化合物の分子量は同程度であるが、15~17族元素の水素化合物が極性分子であるのに対し、14族元素の水素化合物は無極性分子であるため、14族元素の水素化合物の沸点が最も低い。

2 ... ①

### 問3 固体の構造や性質

① 正しい。フッ化カルシウム(螢石)  $\text{CaF}_2$  は、カルシウムイオン  $\text{Ca}^{2+}$  とフッ化物イオン  $\text{F}^-$  が1:2で結びついたイオン結晶である。イオン結晶では、陽イオンと陰イオンが

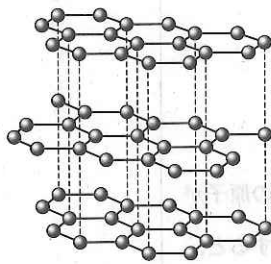
$$\begin{aligned} & (\text{陽イオンの価数}) \times (\text{陽イオンの数}) \\ & = (\text{陰イオンの価数}) \times (\text{陰イオンの数}) \end{aligned}$$

の関係で結びつき、結晶全体として電気的に中性になっている。

② 正しい。ジュラルミンは、アルミニウム  $\text{Al}$  に銅  $\text{Cu}$  やマグネシウム  $\text{Mg}$  などが添加された合金であり、軽くて機械的強度が大きいので、航空機の機体やジュラルミンケースとして用いられる。

③ 正しい。リンの同素体には黄リンや赤リンなどがある。黄リンは、分子式  $\text{P}_4$  で表される淡黄色の固体であり、毒性が強い。また、空气中で自然発火するので、水中に保存する。なお、空気を断って  $250^\circ\text{C}$  程度に黄リンを熱すると、赤リンが得られる。赤リンは、多数のリン原子が共有結合で結びついた物質であり、組成式  $\text{P}$  で表される。赤リンは、赤褐色の粉末であり、毒性が低く、空气中で自然発火しない。

④ 正しい。黒鉛は共有結合の結晶である。黒鉛の結晶では、1個の炭素原子が隣接する3個の炭素原子と共有結合で次々と結びついて正六角形網目状の平面構造を形成し、これがファンデルワールス力で積み重なっている。



黒鉛の結晶構造

ファンデルワールス力は弱いので、黒鉛は薄くはがれやすく、軟らかい。また、各炭素原子の4個の価電子のうちの1個が網目状の平面構造に沿って動くことができるので、黒鉛は電気をよく通す。

⑤ 誤り。石英ガラス(シリカガラス)を含めガラスは、構成粒子の配列に空間的な規則性がないアモルファス(非晶質、無定形固体)であり、結晶ではない。石英ガラスは、二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$

### ファンデルワールス力

- すべての分子間にはたらく弱い引力。
- 分子構造が似た分子では、分子量が大きいほど強くなる傾向にある。
- 分子量が同程度の分子では、無極性分子間より、極性分子間の方が強い。

### リンの同素体

	黄リン	赤リン
色	淡黄色	赤褐色
化学式	$\text{P}_4$ (分子式)	$\text{P}$ (組成式)
自然発火	する*	しない
毒性	猛毒	低い

\*黄リンは水中に保存する。

### 共有結合の結晶

原子が共有結合によって次々と結びついた結晶。非常に硬く、電気を導かない。(黒鉛は軟らかく、電気を導く。また、ケイ素は半導体である。)

例 ダイヤモンド  $\text{C}$ 、黒鉛  $\text{C}$ 、ケイ素  $\text{Si}$ 、二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$

### 固体の分類

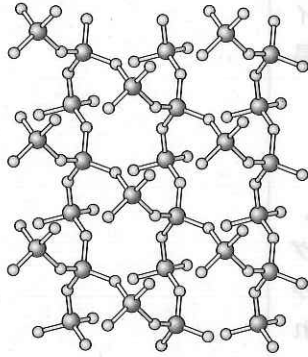
**結晶** 構成粒子が規則的に配列した固体。

**アモルファス(非晶質、無定形固体)**

構成粒子の配列に空間的な規則性がない固体。ガラス、ゴム、プラスチックはアモルファスである。

を高温で融解後、冷却して製造され、プリズムや耐熱ガラスに使われる。また、高純度のもは光ファイバーに使われる。

石英は、二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  の結晶であり、1個のケイ素原子 Si に4個の酸素原子 O が共有結合で結びついた正四面体構造が次々とつながった共有結合の結晶である。なお、石英のうち、特に無色透明なものを水晶という。



● ケイ素原子 Si  
○ 酸素原子 O

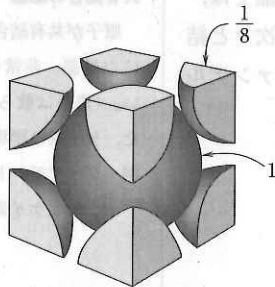
石英の結晶構造

一方、石英ガラスでは、Si を中心とし、4個の O が頂点に位置する正四面体構造は石英と変わらないが、石英と異なり、Si-O-Si の結合角が不規則になるため、Si と O の空間的な配列に規則性がない。

3 ... ⑥

問4 金属の結晶格子

常温での鉄の結晶は体心立方格子である。



体心立方格子では、単位格子あたり  $(\frac{1}{8} \times 8 + 1) = 2$  個の原子が含まれるので、鉄の結晶の単位格子の体積を  $V [\text{cm}^3]$  とすると、鉄 Fe (56 g/mol) の結晶の密度について、次の式が成り立つ。

$$\frac{56 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} \times 2 = \frac{16 \text{ g}}{2.0 \text{ cm}^3}$$

$$V = 2.33 \times 10^{-23} \div 2.3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

結晶の密度

$$\text{密度} [\text{g/cm}^3] = \frac{\text{単位格子の質量} [\text{g}]}{\text{単位格子の体積} [\text{cm}^3]}$$

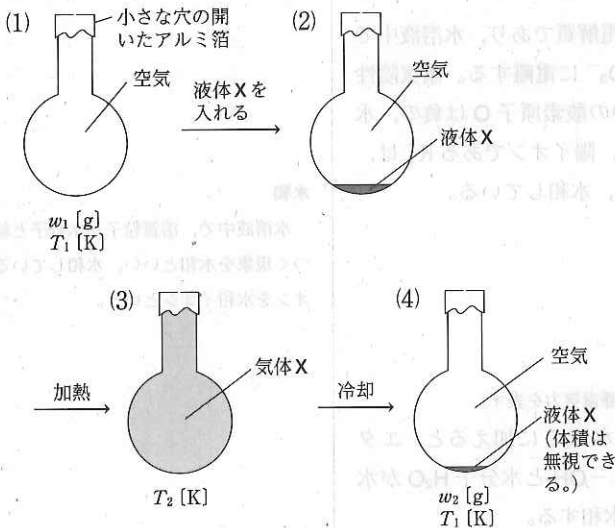
4 ... ②

## 第2問 気体、物質の溶解、希薄溶液の性質

### 問1 分子量の測定

実験の操作をまとめると、次のとおりである。

- (1) 室温  $T_1$  [K]において、空の丸底フラスコ(小さな穴の開いたアルミ箔付き)の質量は  $w_1$  [g]、内容積は  $V$  [L]である。なお、丸底フラスコ内には空気が入っている。
- (2) 丸底フラスコに液体の化合物Xを入れる。
- (3)  $T_2$  [K]まで加熱し、液体Xをすべて蒸発させる。このとき、丸底フラスコ内の空気は、アルミ箔の小さな穴から外へ出ていく。また、蒸発したXの一部もアルミ箔の小さな穴から外へ出ていき、やがて、丸底フラスコ内が気体Xで満たされる。このとき、気体Xの圧力は大気圧  $P$  [Pa]と等しい。
- (4) 室温  $T_1$  [K]まで冷却すると、丸底フラスコ内の気体Xはすべて凝縮し、丸底フラスコ内に空気が戻ってくる。このときの丸底フラスコの質量は  $w_2$  [g]である。



以上の結果より、(4)で容器内に存在する液体Xの質量は  $w_2 - w_1$  [g]であり、このXが、(3)で丸底フラスコ内に気体として存在している。したがって、Xの分子量を  $M$  とすると、

$$\begin{aligned}
 P \text{ [Pa]} \times V \text{ [L]} \\
 &= \frac{(w_2 - w_1) \text{ [g]}}{M \text{ [g/mol]}} \times R \text{ [Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})] \times T_2 \text{ [K]} \\
 M &= \frac{(w_2 - w_1)RT_2}{PV}
 \end{aligned}$$

1 ... 6

### 問2 混合気体と気液平衡

77℃において、水がすべて気体であると仮定すると、水蒸気分圧は、

$$7.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{0.10 \text{ mol}}{0.10 \text{ mol} + 0.10 \text{ mol}} = 3.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

### 気体の分子量

分子量  $M$  の気体の質量を  $w$  [g] とすると、気体の状態方程式から、

$$pV = \frac{w}{M}RT$$

$$M = \frac{wRT}{pV}$$

### 混合気体の圧力

全圧 混合気体が示す圧力。

分圧 成分気体が単独で、混合気体と同じ体積を占めたときの圧力。

・全圧 = 分圧の総和(ドルトンの分圧の法則)

・分圧の比 = 物質量の比

### モル分率と分圧

モル分率 混合気体の全物質量に対する成分気体の物質量の割合。

分圧 = 全圧 × モル分率



これは、77℃における水の飽和蒸気圧である  $4.2 \times 10^4 \text{ Pa}$  より小さいので、水はすべて気体として存在する。また、このときの窒素の分圧は、

$$7.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{0.10 \text{ mol}}{0.10 \text{ mol} + 0.10 \text{ mol}} = 3.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

27℃まで冷却したとき、液体の水が生じていたので、水は気液平衡の状態であり、水蒸気分圧は、27℃における水の飽和蒸気圧である  $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$  に等しい。また、窒素分圧を  $P_{\text{N}_2} [\text{Pa}]$ 、容器の体積を  $V [\text{L}]$  とすると、ボイル・シャルルの法則より、

$$\frac{3.5 \times 10^4 \text{ Pa} \times V [\text{L}]}{(273+77) \text{ K}} = \frac{P_{\text{N}_2} [\text{Pa}] \times V [\text{L}]}{(273+27) \text{ K}}$$

$$P_{\text{N}_2} = 3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

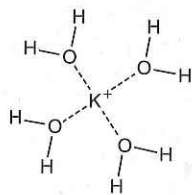
よって、全圧は、

$$3.6 \times 10^3 \text{ Pa} + 3.0 \times 10^4 \text{ Pa} = 3.36 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 3.4 \times 10^4 \text{ Pa}$$

2...③

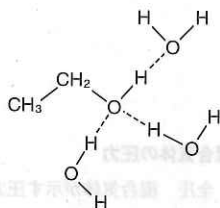
### 問3 物質の溶解

① 正しい。硝酸カリウム  $\text{KNO}_3$  は電解質であり、水溶液中ではカリウムイオン  $\text{K}^+$  と硝酸イオン  $\text{NO}_3^-$  に電離する。電気陰性度は酸素 > 水素なので、水分子  $\text{H}_2\text{O}$  中の酸素原子 O は負の、水素原子 H は正の電荷を帯びる。よって、陽イオンである  $\text{K}^+$  は、 $\text{H}_2\text{O}$  中の O と静電気力により結びつき、水和している。



(----は静電気力を表す)

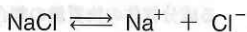
② 正しい。エタノール  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  を水  $\text{H}_2\text{O}$  に加えると、エタノール分子  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中のヒドロキシ基  $-\text{OH}$  と水分子  $\text{H}_2\text{O}$  が水素結合により結びつき、エタノールは水和する。



(----は水素結合を表す)

③ 誤り。ヨウ素分子  $\text{I}_2$  は無極性分子なので、水には溶けにくく、無極性の溶媒であるヘキサンには溶けやすい。

④ 正しい。塩化ナトリウム  $\text{NaCl}$  の飽和水溶液に塩化水素  $\text{HCl}$  を通じると、 $\text{HCl}$  の電離によって生じる塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  の共通イオン効果により、次の平衡が左へ移動する。その結果、塩化ナトリウムの結晶が析出する。



### 飽和蒸気圧

液体と蒸気が共存し、気液平衡となったとき蒸気を示す圧力。蒸気の圧力がその温度の飽和蒸気圧を超えることはない。

### ボイル・シャルルの法則

一定量の気体では、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。

$$\frac{pV}{T} = \text{一定}$$

### 水和

水溶液中で、溶質粒子が水分子と結びつく現象を水和といい、水和しているイオンを水和イオンという。

### 共通イオン効果

ある電解質の水溶液に、その電解質を構成するイオンと同じイオンを生じる別の物質を加えると、電解質の溶解度や電離度が小さくなる現象。



⑥ 正しい。一般に、気体の溶解度は、温度が高いほど小さくなる。よって、二酸化炭素  $\text{CO}_2$  の飽和水溶液を温めると、二酸化炭素の水への溶解度が小さくなり、溶けきれなくなった二酸化炭素が、水溶液中から気泡となって出ていく。

3 ... ⑥

#### 問4 蒸気圧降下, 沸点上昇

不揮発性の物質を溶解した溶液の蒸気圧は、純溶媒の蒸気圧より小さい。これを蒸気圧降下という。また、不揮発性の物質を溶解した溶液の沸点は、純溶媒の沸点より高い。これを沸点上昇という。

同じ温度における蒸気圧は、曲線Aの方が大きいので、曲線Aが純水の、曲線Bが0.10 mol/kg グルコース水溶液の蒸気圧曲線を表す。また、温度  $t_1$  [°C] は純水の、 $t_2$  [°C] は0.10 mol/kg グルコース水溶液の沸点を表す。

ある水溶液Xの沸点は  $t_3$  [°C] であり、 $t_3$  と  $t_1$  の温度差は、 $t_2$  と  $t_1$  の温度差の3倍なので、水溶液Xの沸点上昇度は、0.10 mol/kg グルコース水溶液の沸点上昇度の3倍である。よって、水溶液X中の溶質粒子の総質量モル濃度は、

$$0.10 \text{ mol/kg} \times 3 = 0.30 \text{ mol/kg}$$

である。

①~⑥の水溶液中の溶質粒子の総質量モル濃度は、それぞれ次のとおりである。

尿素は非電解質なので、①0.10 mol/kg, ②0.20 mol/kg である。

塩化ナトリウムは電解質であり、 $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  のように電離するので、③0.10 mol/kg  $\times 2 = 0.20$  mol/kg,

④0.20 mol/kg  $\times 2 = 0.40$  mol/kg である。

塩化カルシウムは電解質であり、 $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$  のように電離するので、⑤0.10 mol/kg  $\times 3 = 0.30$  mol/kg,

⑥0.20 mol/kg  $\times 3 = 0.60$  mol/kg である。

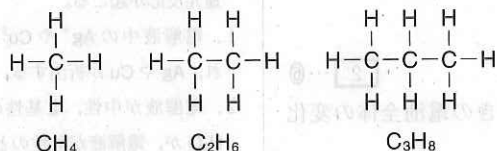
以上より、水溶液Xは⑥である。

4 ... ⑥

### 第3問 化学反応と熱, 電池・電気分解, 中和反応の量的関係

#### 問1 化学反応と熱

メタン  $\text{CH}_4$ , エタン  $\text{C}_2\text{H}_6$ , プロパン  $\text{C}_3\text{H}_8$  の構造式および問題で与えられた解離エネルギーの熱化学方程式は以下のとおりである。



#### 気体の溶解度

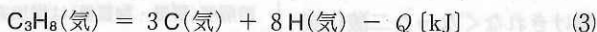
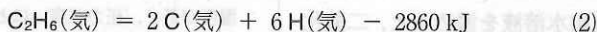
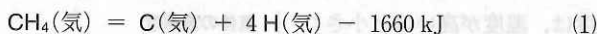
温度が低く、圧力が高いほど、気体の溶解度(質量・物質量)は増加する。

溶解度の小さい気体では、一定温度での溶解度(質量・物質量)は液体に接している気体の圧力(分圧)に比例する(ヘンリーの法則)。

#### 蒸気圧降下, 沸点上昇

溶質が不揮発性物質の場合、溶液の蒸気圧は、純溶媒の蒸気圧より低い。また、溶液の沸点は、純溶媒の沸点より高い。

蒸気圧降下の度合い、沸点上昇度は、溶液中の溶質粒子(分子, イオン)の総質量モル濃度に比例する。



C-Hの結合エネルギーを $E_{\text{C-H}}$  [kJ/mol]とすると、熱化学方程式(1)から、

$$1660 \text{ kJ} = E_{\text{C-H}} [\text{kJ/mol}] \times 4 \text{ mol}$$

$$E_{\text{C-H}} = 415 \text{ kJ/mol}$$

C-Cの結合エネルギーを $E_{\text{C-C}}$  [kJ/mol]とすると、熱化学方程式(2)から、

$$2860 \text{ kJ} = E_{\text{C-C}} [\text{kJ/mol}] \times 1 \text{ mol} + 415 \text{ kJ/mol} \times 6 \text{ mol}$$

$$E_{\text{C-C}} = 370 \text{ kJ/mol}$$

$\text{C}_3\text{H}_8$ の解離エネルギーは、熱化学方程式(3)から、

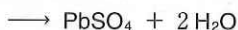
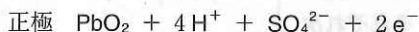
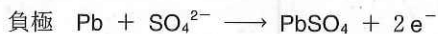
$$\begin{aligned} Q [\text{kJ}] &= E_{\text{C-C}} [\text{kJ/mol}] \times 2 \text{ mol} + E_{\text{C-H}} [\text{kJ/mol}] \times 8 \text{ mol} \\ &= 370 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol} + 415 \text{ kJ/mol} \times 8 \text{ mol} = 4060 \text{ kJ} \end{aligned}$$

①…③

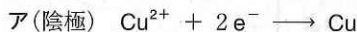
## 問2 電池・電気分解

鉛蓄電池、電解槽Ⅰおよび電解槽Ⅱの各電極では、次の反応が起こっている。

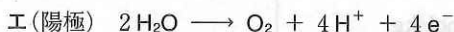
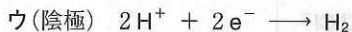
鉛蓄電池



電解槽Ⅰ



電解槽Ⅱ



a 電極アでは銅 Cu (64 g/mol) が析出している。析出した Cu と流れた電子  $\text{e}^-$  の物質量の比は 1 : 2 なので、この電気分解で流れた  $\text{e}^-$  の物質量は、

$$\frac{0.128 \text{ g}}{64 \text{ g/mol}} \times 2 = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

鉛蓄電池が放電するとき、負極では  $\text{e}^-$  2 mol あたり、1 mol の Pb が 1 mol の  $\text{PbSO}_4$  に変化するので、電極の質量の増加量は、 $(32 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mol} + 16 \text{ g/mol} \times 4 \text{ mol}) = 96 \text{ g}$  である。 $\text{e}^-$  が  $4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  流れたときの負極の増加量は、

$$96 \text{ g} \times \frac{4.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 0.192 \text{ g}$$

②…⑥

b ① 正しい。鉛蓄電池が放電するときの電池全体の变化は、次の化学反応式で表される。

結合エネルギー

共有結合を切断してばらばらの原子にするのに必要なエネルギー。通常、結合 1 mol あたりの値で表される。

鉛蓄電池 (-) Pb |  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aq |  $\text{PbO}_2$  (+)

自動車のバッテリーなどに用いられる代表的な二次電池。

電気分解

陽極…外部電源の正極とつないだ電極。

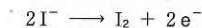
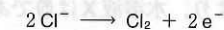
酸化反応が起こる。

1. 電極が Cu や Ag のとき

・電極の Cu や Ag がイオンになって溶け出す。

2. 電極が C や Pt のとき

・ハロゲン化物イオンがあれば、ハロゲン化物イオンが酸化され、ハロゲンの単体が生成する。



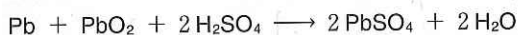
・ハロゲン化物イオンがないとき、電解液が酸性、中性のときには  $\text{H}_2\text{O}$  が、電解液が塩基性のときには  $\text{OH}^-$  が酸化されて、 $\text{O}_2$  が発生する。

陰極…外部電源の負極とつないだ電極。

還元反応が起こる。

1. 電解液中の  $\text{Ag}^+$  や  $\text{Cu}^{2+}$  が還元され、Ag や Cu が析出する。

2. 電解液が中性、塩基性のときには  $\text{H}_2\text{O}$  が、電解液が酸性のときには  $\text{H}^+$  が還元されて、 $\text{H}_2$  が発生する。



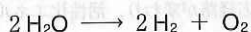
$\text{H}_2\text{SO}_4$ が減少して、 $\text{H}_2\text{O}$ が増加するので、電解液中の $\text{H}_2\text{SO}_4$ の濃度は減少する。

② 正しい。 $e^-$ が1 mol 流れるとき、電極イでは塩素 $\text{Cl}_2$ が $\frac{1}{2}$  mol、電極ウでは水素 $\text{H}_2$ が $\frac{1}{2}$  mol 発生する。したがって、発生した気体の物質量は等しい。

③ 正しい。 $e^-$ が1 mol 流れるとき、電極エでは酸素 $\text{O}_2$ が $\frac{1}{4}$  mol、電極ウでは $\text{H}_2$ が $\frac{1}{2}$  mol 発生する。したがって、電極エから発生した気体より、電極ウから発生した気体の方が多い。

④ 正しい。電極アで $\text{Cu}^{2+}$ が還元されて $\text{Cu}$ に変化しているので、電解液中の $\text{Cu}^{2+}$ の物質量は減少しており、濃度も減少している。

⑤ 誤り。電解槽Ⅱ全体で起こった変化は、次の化学反応式で表される水の電気分解である。



したがって、電解液中の $\text{H}_2\text{SO}_4$ の物質量は変化せず、pHは増加しない。

3 … ⑥

### 問3 中和反応と量的関係

希塩酸と希硫酸の混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、次の2つの中和反応が起こる。



水溶液中の $\text{HCl}$ の物質量を $a$  [mol]、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ の物質量を $b$  [mol] とする。

中和反応の量的関係から、

$$1 \times a \text{ [mol]} + 2 \times b \text{ [mol]} = 1 \times 1.0 \text{ mol/L} \times \frac{40.0}{1000} \text{ L}$$

$$a + 2b = 0.0400 \quad (1)$$

完全に中和した水溶液には $a$  [mol]の塩化ナトリウム $\text{NaCl}$  (58.5 g/mol)と $b$  [mol]の硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (142 g/mol)が溶解している。水を蒸発させると、この2つの塩が白色固体として残る。これらの質量について、

$$58.5a + 142b = 2.59 \quad (2)$$

(1)式と(2)式から、

$$a = 0.020 \text{ mol} \quad b = 0.010 \text{ mol}$$

希塩酸と希硫酸のモル濃度が等しいことから、それぞれの水溶液の体積の比と溶質の物質量の比は等しい。

$$v_1 : v_2 = a : b = 0.020 : 0.010 = 2 : 1$$

4 … ①

### 中和反応の量的関係

$$\begin{aligned} & \text{酸から生じる } \text{H}^+ \text{ の物質量} \\ & = \text{塩基から生じる } \text{OH}^- \text{ の物質量} \\ & \text{酸の価数} \times \text{酸の物質量} \\ & = \text{塩基の価数} \times \text{塩基の物質量} \end{aligned}$$

## 第4問 反応速度, 化学平衡

### 問1 反応速度

化学反応の反応速度に影響を与える主な要因は、反応物の濃度(気体の場合は反応物の分圧)、温度、触媒などが考えられる。

ア 容器内に加える  $H_2$  の物質量を増加させると、反応物どうしの衝突頻度が増加するため、反応速度は増加する。

イ 容器の容積を小さくして気体である反応物の  $H_2$  や  $I_2$  の分圧を増加させると、反応物どうしの衝突頻度が増加するため、反応速度は増加する。

ウ 温度を下げると、活性化エネルギーを超えるエネルギーをもつ分子の割合が減少するため、反応速度は減少する。

エ 触媒を封入しないと、触媒が存在する場合に比べて活性化エネルギーの大きな経路を通して反応が進行する。このとき、活性化エネルギーを超えるエネルギーをもつ分子の割合が、触媒が存在する場合に比べて少なくなるので、反応速度は減少する。

以上より、反応速度が減少する条件の変更は③ウと④エである。

1 …⑥

### 問2 化学平衡, 平衡移動

a 二酸化硫黄と酸素から三酸化硫黄が生じる(1)式の量的関係は、平衡時に  $SO_3$  が 3.0 mol 生じていたことから、次のように表される。

	$2SO_2$	$+ O_2$	$\rightleftharpoons$	$2SO_3$	(1)
反応前	5.0	4.5		0	
変化量	-3.0	-1.5		+3.0	
平衡時	2.0	3.0		3.0	[単位 mol]

容器の容積は 4.0 L であるから、平衡時のそれぞれの物質のモル濃度を(1)式の平衡定数  $K$  の式に代入すると、

$$K = \frac{\left(\frac{3.0 \text{ mol}}{4.0 \text{ L}}\right)^2}{\left(\frac{2.0 \text{ mol}}{4.0 \text{ L}}\right)^2 \left(\frac{3.0 \text{ mol}}{4.0 \text{ L}}\right)} = 3.0 \text{ L/mol}$$

2 …⑥

b 条件の変更により、 $SO_3$  の増加する向き、つまり(1)式の右向きに平衡が移動するものを選べばよい。

①  $SO_2$  と  $O_2$  の濃度がともに増加するので、(1)式の平衡は  $SO_2$  と  $O_2$  を消費する向き、すなわち右に移動する。

②  $O_2$  の濃度が減少するので、(1)式の平衡は  $O_2$  を生成する向き、すなわち左に移動する。

③ 容積一定、温度一定で Ar を追加しても、(1)式の平衡に関係する物質の濃度・分圧は変化しない。そのため(1)式の平衡は移動しない。

④ 容器の容積を大きくしたとき、(1)式の平衡は気体の分子数

### 触媒

反応の前後で自身は変化せず、反応速度を大きくする物質。触媒を用いると反応経路が変わり、活性化エネルギーは小さくなる。

### 化学平衡の法則

$aA + bB + \dots \rightleftharpoons xX + yY + \dots$   
の可逆反応において、平衡定数  $K$  は、次の式で表される。

$$K = \frac{[X]^x [Y]^y \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

( [ ] : 平衡状態における各物質のモル濃度)

平衡定数は、温度が一定ならば一定の値となる。

が増加する向き、すなわち左に移動する。

⑤ 温度を高くすると、吸熱反応の向き、すなわち(1)式の平衡は左に移動する。

以上より、平衡が右に移動するのは①である。

3...①

### 問3 緩衝液

弱酸とその塩の混合水溶液あるいは弱塩基とその塩の混合水溶液は緩衝作用を示し緩衝液とよばれる。

アとウの水溶液を混合すると中和反応が起こり、その反応は次のように表される。



HCl と NaOH は強酸および強塩基であるので、中和反応により反応後の水溶液が緩衝作用を示すことはない。したがって①～③の混合溶液は緩衝作用を示さない。

イとウの水溶液を混合すると中和反応が起こり、その反応は次のように表される。



イとウの濃度はどちらも 0.10 mol/L なので、イ 50 mL を完全に中和するのに必要なウは 50 mL である。

よって、50 mL よりも少ない体積のウ NaOH 水溶液とイ CH<sub>3</sub>COOH 水溶液 50 mL を混合すれば、未反応の CH<sub>3</sub>COOH が残り、反応後の水溶液が弱酸である CH<sub>3</sub>COOH とその塩である CH<sub>3</sub>COONa の混合水溶液になり、緩衝作用を示す。よって、④の混合液が緩衝作用を示す。

なお、このときの量的関係は次のように表される。



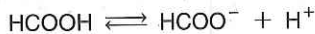
反応前	5.0	2.5	0
変化量	-2.5	-2.5	+2.5
反応後	2.5	0	2.5

[単位 × 10<sup>-3</sup> mol]

4...④

### 問4 弱酸の電離平衡

弱酸のモル濃度を  $c$  [mol/L]、電離度を  $\alpha$  とすると、平衡時のモル濃度は次のように表される。



反応前	$c$	0	0
変化量	$-c\alpha$	$+c\alpha$	$+c\alpha$
平衡時	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

[単位 mol/L]

電離定数  $K_a$  に平衡時のモル濃度をそれぞれ代入すると、 $K_a$  は次のように表される。

### 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は移動する。

- ・温度を上げると、吸熱反応の方向に平衡は移動する。
  - ・圧力を大きくすると、気体の総分子数(総物質質量)が減少する方向に平衡は移動する。
  - ・物質の濃度を増加させると、その物質が反応して減少する方向に平衡は移動する。
- なお、逆の条件変化に対しては、それぞれ逆の方向に平衡は移動する。

また、触媒の有無は平衡移動に無関係である。

### 緩衝液

少量の酸や塩基を加えても pH がほとんど変化しない溶液。弱酸+弱酸の塩、または、弱塩基+弱塩基の塩の水溶液が当てはまる。

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

弱酸であるギ酸の電離度  $\alpha$  が 1 に比べて十分に小さい場合は、 $1-\alpha \approx 1$  とみなせるので、

$$K_a = c\alpha^2$$

$\alpha > 0$  より、

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

よって、水素イオン濃度は、

$$[\text{H}^+] = c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a}$$

$c$  と  $K_a$  の値を代入して、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{cK_a} = \sqrt{0.20 \text{ mol/L} \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} \\ = 2 \times 10^{-\frac{5}{2}} \text{ mol/L}$$

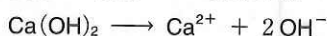
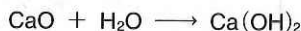
$$\text{pH} = -\log_{10}\left(2 \times 10^{-\frac{5}{2}}\right) = \frac{5}{2} - \log_{10} 2 = 2.5 - 0.30 = 2.2$$

5 ... ①

## 第5問 無機物質

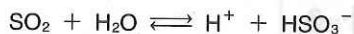
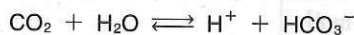
### 問1 酸化物

③酸化カルシウム  $\text{CaO}$  と ⑤酸化銅(II)  $\text{CuO}$  は、金属元素の酸化物であり、塩基性酸化物である。このうち、③酸化カルシウム  $\text{CaO}$  は水に溶けて塩基性を示す水酸化カルシウム  $\text{Ca(OH)}_2$  に変化する。



⑤酸化銅(II)  $\text{CuO}$  は水には溶けない。

①二酸化炭素  $\text{CO}_2$ 、②二酸化硫黄  $\text{SO}_2$ 、④二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  は、非金属元素の酸化物である。このうち、①二酸化炭素  $\text{CO}_2$  と ②二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  は、水に溶けて酸性を示す。



④二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  は共有結合の結晶であり、水には溶けない。

よって、水に溶け、その水溶液が塩基性を示す酸化物は、③  $\text{CaO}$  である。

1 ... ③

### 問2 ハロゲン

① 正しい。フッ素  $\text{F}_2$  は、ハロゲンの中で最も強い酸化力を示す。つまり、最も還元されやすい物質である。

② 正しい。フッ化水素  $\text{HF}$  の水溶液であるフッ化水素酸は、弱酸性を示す。

### 酸化物の分類

**酸性酸化物**：水に溶けて酸性を示したり、塩基と反応する酸化物。一般に非金属元素の酸化物。

**塩基性酸化物**：水に溶けて塩基性を示したり、酸と反応する酸化物。一般に金属元素の酸化物。このうちアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素の酸化物は水に溶け、強い塩基性を示す水溶液となる。

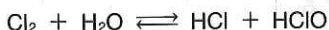
**両性酸化物**：酸とも塩基とも反応する酸化物。両性元素の酸化物。

### ハロゲン単体

	色	状態	酸化力
$\text{F}_2$	淡黄	気体	強い ↑ 弱い
$\text{Cl}_2$	黄緑	気体	
$\text{Br}_2$	赤褐	液体	
$\text{I}_2$	黒紫	固体	



③ 誤り。塩素  $\text{Cl}_2$  が水と反応すると、塩化水素  $\text{HCl}$  と次亜塩素酸  $\text{HClO}$  が生成する。



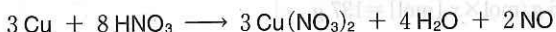
④ 正しい。臭素  $\text{Br}_2$  の水溶液である臭素水は赤褐色の液体であるが、エチレンを吹き込むと、エチレンと臭素の付加反応により、赤褐色は脱色される。

⑤ 正しい。 $\text{I}^-$  を含む水溶液に  $\text{Ag}^+$  を加えると  $\text{AgI}$  の黄色沈殿を生じることから、 $\text{AgI}$  は水に難溶性の物質である。

2...③

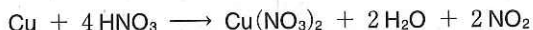
### 問3 窒素酸化物

希硝酸に銅を加えると、一酸化窒素  $\text{NO}$  (気体A) が発生する。



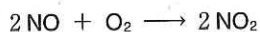
① 正しい。一酸化窒素  $\text{NO}$  は無色の気体である。

② 誤り。濃硝酸と銅を反応させると、二酸化窒素  $\text{NO}_2$  が発生する。



③ 正しい。一酸化窒素  $\text{NO}$  は水に難溶であるため、水上置換で捕集することができる。

④ 正しい。一酸化窒素  $\text{NO}$  は空気中の酸素  $\text{O}_2$  と反応して、容易に赤褐色の気体  $\text{NO}_2$  に変化する。



⑤ 正しい。一酸化窒素  $\text{NO}$  は、白金の存在下、高温でアンモニアを酸素で酸化することによっても得られる。(オストワルト法の一段階目の反応)



3...②

### 問4 金属イオンの反応

A 金属の硫化物のうち、硫化銅(II)  $\text{CuS}$ 、硫化銀  $\text{Ag}_2\text{S}$  などは酸性溶液中でも難溶である。よって、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  を含む酸性の水溶液に、硫化水素  $\text{H}_2\text{S}$  を吹き込むと、硫化銅(II)  $\text{CuS}$  のみが沈殿する。

なお、水溶液が中性～塩基性ならば硫化亜鉛  $\text{ZnS}$  も沈殿する。

B カルシウム、バリウム、および鉛(II)の硫酸塩は水に難溶である。

よって、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  を含む水溶液に希硫酸を加えると、硫酸バリウム  $\text{BaSO}_4$  のみが沈殿する。

4...⑥

### 問5 化学反応の量的関係

用いた炭酸水素ナトリウム  $\text{NaHCO}_3$  (84 g/mol) 168 g の物質量は

### ハロゲン化水素

- ・いずれも無色の気体である。
- ・HFの水溶液は弱酸性、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ の水溶液は強酸性を示す。
- ・HFの水溶液(フッ化水素酸)はガラスを溶かすのでポリエチレンの容器に保存する。

### 金属の単体と酸の反応

イオン化傾向が  $\text{H}_2$  より大きい金属：希塩酸、希硫酸と反応して水素を発生する。ただし、 $\text{Pb}$  は希塩酸、希硫酸中では水に難溶の塩の膜に覆われるため、希塩酸、希硫酸に溶解しない。

$\text{Cu}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Ag}$ ：強い酸化剤である希硝酸、濃硝酸、熱濃硫酸と反応し、希硝酸では  $\text{NO}$ 、濃硝酸では  $\text{NO}_2$ 、熱濃硫酸では  $\text{SO}_2$  が発生する。

$\text{Pt}$ 、 $\text{Au}$ ：王水(濃硝酸：濃塩酸を体積比 1：3 で混合した溶液)とのみ反応する。

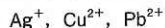
### 一酸化窒素の性質

- ・無色の気体である。
- ・水に難溶である。
- ・空气中で酸素によって酸化され、二酸化窒素になる。
- ・銅、銀に希硝酸を加えると発生する。

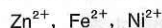
### $\text{S}^{2-}$ で沈殿するイオン

( $\text{H}_2\text{S}$  により沈殿するイオン)

水溶液の pH によらず沈殿

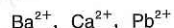


中性～塩基性のときのみ沈殿



### $\text{SO}_4^{2-}$ で沈殿するイオン

(希硫酸により沈殿するイオン)





$$\frac{168 \text{ g}}{84 \text{ g/mol}} = 2.00 \text{ mol}$$

これを加熱したとき発生した二酸化炭素  $\text{CO}_2$  を  $x$  [mol] とすると、反応の量的関係は次のように表される。

	$2 \text{ NaHCO}_3$	$\longrightarrow$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$+$	$\text{CO}_2$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$
反応前	2.00		0		0		0
反応量	$-2x$		$+x$		$+x$		$+x$
反応後	$2.00-2x$		$x$		$x$		$x$
							[単位 mol]

反応後に残る  $(2.00-2x)$  [mol] の  $\text{NaHCO}_3$  と  $x$  [mol] の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (106 g/mol) の混合物の質量が合計 137 g なので、

$$84 \text{ g/mol} \times (2.00-2x) \text{ [mol]} + 106 \text{ g/mol} \times x \text{ [mol]} = 137 \text{ g}$$

$$x = 0.50 \text{ mol}$$

よって、発生した二酸化炭素  $\text{CO}_2$  の体積は  $0^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  (標準状態) で、

$$22.4 \text{ L/mol} \times 0.50 \text{ mol} = 11.2 \text{ L}$$

[別解]

発生した  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の物質量をともに  $x$  [mol] とすると、反応の前後での固体の質量の減少量が、発生した  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の質量の和に等しいので、

$$(168-137) \text{ g} = 44 \text{ g/mol} \times x \text{ [mol]} + 18 \text{ g/mol} \times x \text{ [mol]}$$

$$x = 0.50 \text{ mol}$$

よって、発生した二酸化炭素  $\text{CO}_2$  の体積は  $0^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  (標準状態) で、

$$22.4 \text{ L/mol} \times 0.50 \text{ mol} = 11.2 \text{ L}$$

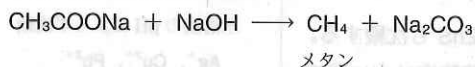
5

 …②

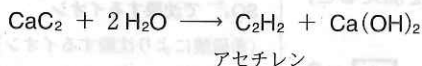
## 第 6 問 有機化合物

### 問 1 脂肪族化合物

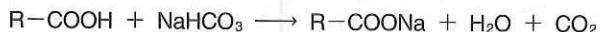
① 正しい。酢酸ナトリウムに固体の水酸化ナトリウムを加えて加熱すると、メタンが発生する。



② 正しい。炭化カルシウム(カーバイド)に水を加えると、アセチレンが発生する。



③ 誤り。炭酸水素ナトリウム水溶液と反応して二酸化炭素を発生するのは、炭酸よりも強い酸である。例えば、カルボン酸は炭酸水素ナトリウムと次のように反応する。

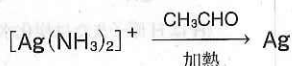


酸の強さ

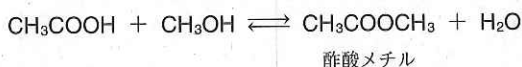
硫酸、塩酸 > カルボン酸 > 炭酸 > フェノール類

アセトン  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  は中性の物質であり、炭酸水素ナトリウム水溶液とは反応しない。

④ 正しい。アセトアルデヒドはアルデヒド基をもつので、アンモニア性硝酸銀水溶液中のジアンミン銀(I)イオン  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  を還元して、銀 Ag が析出する。この反応は銀鏡反応とよばれる。



⑤ 正しい。酢酸とメタノールに少量の濃硫酸を加えて加熱すると、エステルである酢酸メチルが生じる。



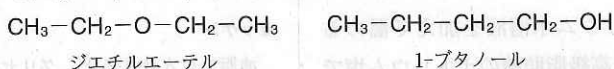
1 ... ③

### 問2 ジエチルエーテル

① 正しい。ジエチルエーテルは引火性があるので、火気には十分な注意が必要である。

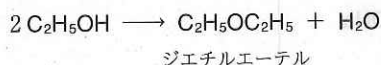
② 正しい。ジエチルエーテルは、沸点が  $34^\circ\text{C}$  の揮発性の液体で、麻酔作用を示す。

③ 正しい。ジエチルエーテルと 1-ブタノールは、分子式がともに  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  で表され、構造異性体の関係にある。



④ 誤り。ジエチルエーテルはヒドロキシ基(-OH)をもたないので、金属ナトリウムとは反応せず、水素も発生しない。

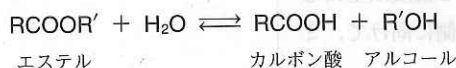
⑤ 正しい。濃硫酸を  $130\sim 140^\circ\text{C}$  に加熱し、エタノールを加えると、エタノールの分子間脱水(縮合)によって、ジエチルエーテルが得られる。



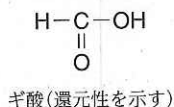
2 ... ④

### 問3 エステルの構造決定

a エステルを加水分解すると、カルボン酸とアルコールを生じる。

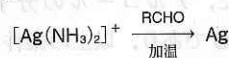


加水分解で生じたカルボン酸が、酸化剤である硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液と反応したことから、このカルボン酸は還元性を示すギ酸(分子式  $\text{CH}_2\text{O}_2$ )であり、①, ②, ③が該当する。



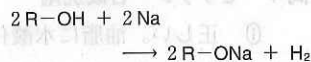
### 銀鏡反応

アルデヒド RCHO にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀が析出する。



### アルコールと Na との反応

アルコールに Na を加えると水素が発生し、ナトリウムアルコキッドが生じる。



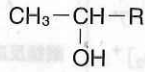
エーテルは Na と反応しない。

### アルコールの脱水

濃硫酸にアルコールを加えて加熱すると、脱水反応が起こる。

エタノールの場合、 $130\sim 140^\circ\text{C}$  に加熱したときは分子間で、 $160\sim 170^\circ\text{C}$  に加熱したときは分子内で脱水する。

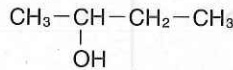
b 一方、加水分解で生じたアルコールは、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、黄色の沈殿であるヨードホルム  $\text{CHI}_3$  を生じたことから、次の構造をもつことがわかる。



アルコール

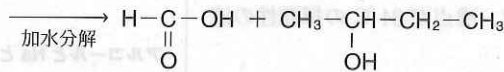
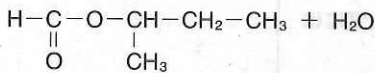
(R は H または炭化水素基)

また、アルコールの分子式は、 $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  であり、以上の条件を満たすアルコールは、2-ブタノールである。



2-ブタノール

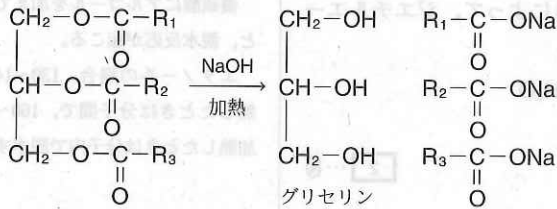
よって、該当するエステルは②である。



3 ... ②

#### 問4 セッケン・合成洗剤

① 正しい。油脂に水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、けん化によって、グリセリンと高級脂肪酸のナトリウム塩であるセッケンが得られる。天然の油脂を構成する脂肪酸にはパルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸など種々のものがあり、けん化によって得られるセッケンにはAが含まれる。



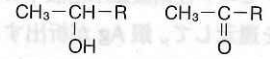
油脂

( $\text{R}_1-$ ,  $\text{R}_2-$ ,  $\text{R}_3-$  は炭化水素基)

② 正しい。セッケンであるAは水溶液中である濃度以上になると、親水基の部分を外側に、疎水基の部分を内側に向けて、ミセルとよばれるコロイド粒子を形成する。

#### ヨードホルム反応

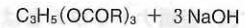
次の構造をもつ有機化合物にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、ヨードホルム  $\text{CHI}_3$  の黄色沈殿が生じる。



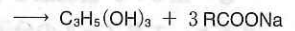
(R は H 原子または炭化水素基)

#### セッケン

油脂をけん化すると、グリセリンとセッケンを生じる。

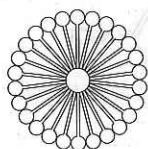
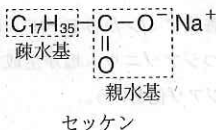


油脂

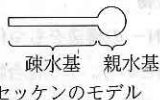


グリセリン

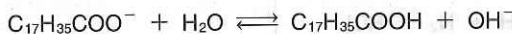
セッケン



セッケンのコロイド粒子(ミセル)



③ 正しい。Aは弱酸と強塩基の塩なので、水溶液中では、その一部が加水分解して塩基性を示す。



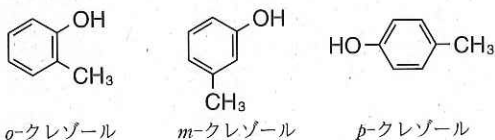
④ 正しい。Bは強酸である  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$  と強塩基である  $\text{NaOH}$  からなる塩なので、加水分解せず、水溶液は中性を示す。

⑤ 誤り。合成洗剤であるBは、セッケンの短所を補うために開発され、そのカルシウム塩やマグネシウム塩は水に溶けるので、硬水( $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  を多く含む水)中でも洗浄能力を示す。なお、セッケンは  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  と水溶液中で沈殿を形成するので、泡立ちが悪くなる。

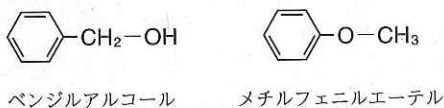
4 … ⑥

### 問5 芳香族化合物の構造異性体

分子式  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  で表される芳香族化合物のうち、塩化鉄(III)水溶液で呈色するのは、フェノール類である *o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾールの3種類である。



なお、分子式  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  で表される芳香族化合物には、上記の他に次の2種類が存在する。

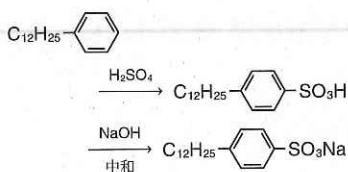
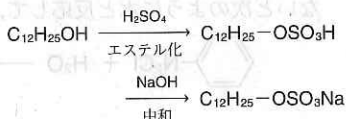


5 … ③

### 問6 芳香族窒素化合物

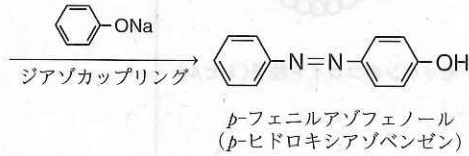
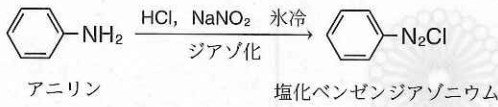
アニリンを希塩酸に溶かして氷冷したものに、亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、(ア)塩化ベンゼンジアゾニウムが得られる。この水溶液に、(イ)ナトリウムフェノキシドの水溶液を加えると、(ウ)橙赤色の *p*-フェニルアゾフェノール(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)が得られる。

### 合成洗剤

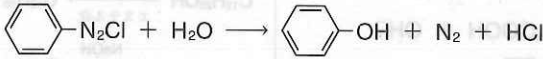


### フェノール類の検出

ベンゼン環の炭素原子に OH 基が直接結合した化合物をフェノール類といい、塩化鉄(III)水溶液によって呈色する。



なお、塩化ベンゼンジアゾニウムは不安定な化合物で、氷冷し  
 ないと次のように水と反応して、フェノールに変化する。



6 ... ②

ジアゾ化

芳香族アミンから  $R-N^+ \equiv N$  の構造  
 をもつジアゾニウム塩が生成する反応  
 を、ジアゾ化という。

アゾ化合物

$-N=N-$  の構造をもつ化合物を、ア  
 ザ化合物という。アゾ化合物は黄色~赤  
 色のものが多く、染料や顔料として用い  
 られる。