

クラス		受験番号	
出席番号		氏名	

2016年度 第3回 全統記述模試

学習の手引き 【解答・解説集】

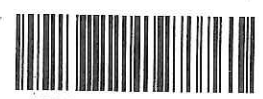
数 学 ・ 理 科

【2016年10月実施】

● 数 学	1
● 理 科	
物理基礎	43
化学基礎	49
生物基礎	56
地学基礎	62
物 理	71
化 学	90
生 物	107
地 学	120

※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



1661230119501040

化学

I 金属イオンの分離, 金属のイオン化傾向

▶ 解答 ◀

I	問1	(ウ)	問2	(1)	B	CuS	D	Fe(OH) ₃	(2)	B	(イ)	D	(ウ)
	問3	Fe ²⁺	を	酸	化	し	て	Fe ³⁺	に	戻	す		
	問4	テトラアンミン亜鉛(II)イオン						問5	黄色				
II	問6	(ア)	問7	2.0×10 ⁻² mol/L									

▶ 配点 ◀ (23点)

I 問1 2点 問2 (1) 各2点×2 (2) 各2点×2 問3 3点 問4 3点 問5 2点
 II 問6 2点 問7 3点

出題のねらい

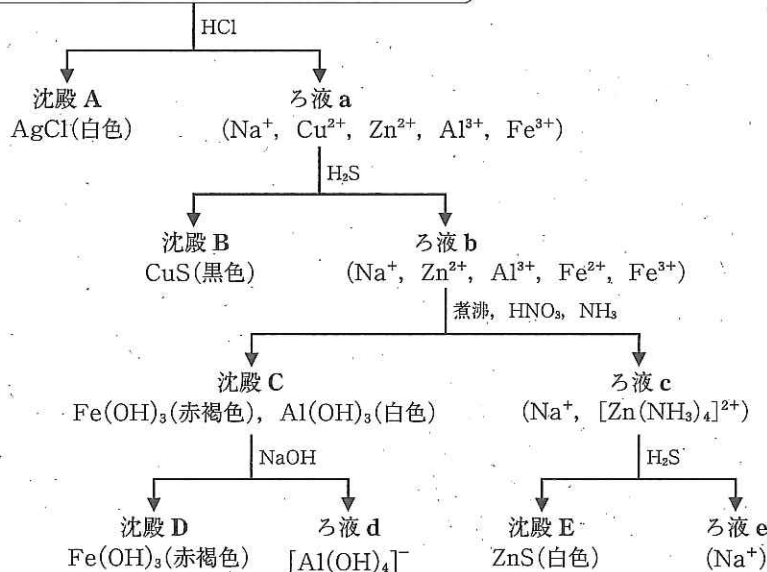
- I 金属イオンの系統分離に関する知識を確認する問題である。
- II 金属のイオン化傾向に関する問題である。

▶ 解説 ◀

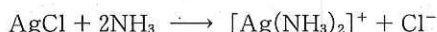
I

金属イオンの分離の過程をまとめると次のようになる。

Ag⁺, Na⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ を含む水溶液

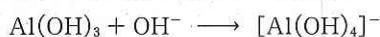


問1 沈殿A (AgCl)にNH₃水を加えると、錯イオンを形成して溶解する。



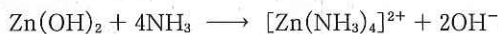
問2, 3 操作1でHClを加えたので、ろ液aは酸性になっている。操作2でろ液aにH₂Sを通じて生じる沈殿Bは、黒色のCuSである。

操作2の際にFe³⁺はH₂Sによって還元されて、その一部がFe²⁺となるので、操作3で、ろ液bを煮沸してH₂Sを除いた後、HNO₃を加えて、Fe²⁺を酸化してFe³⁺に戻す。これにNH₃水を十分に加えると、赤褐色のFe(OH)₃と白色のAl(OH)₃の沈殿Cが生じる。沈殿CにNaOH水溶液を十分に加えると、両性水酸化物であるAl(OH)₃は錯イオンを形成して溶解する。



あとに残る沈殿Dは赤褐色のFe(OH)₃である。

問4 操作3でNH₃水を加えていくと、はじめはZn(OH)₂の沈殿が生じるが、NH₃水を十分に加えると、テトラアンミン亜鉛(II)イオン[Zn(NH₃)₄]²⁺となって溶解する。



したがって、ろ液cには[Zn(NH₃)₄]²⁺とNa⁺が含まれる。

問5 NH₃水によって塩基性になっているろ液cにH₂Sを通じると、白色のZnSの沈殿Eが生じ、ろ液eにはNa⁺が含まれる。Na⁺は黄色の炎色反応を示すことにより確認できる。

II

問6 イオン化傾向の小さい金属の陽イオンを含む水溶液に、イオン化傾向の大きい金属を浸すと、イオン化傾向の大きい金属が陽イオンとなって水溶液中に溶け出し、イオン化傾向の小さい金属が析出する。

(ア)~(エ)のそれぞれの組合せについて、金属板の金属と水溶液中で陽イオンとなっている金属のイオン化傾向をくらべると、



したがって、(ア)の組合せの場合、Zn板の表面にCuが析出するが、他の組合せの場合は変化が起らない。



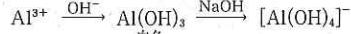
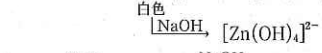
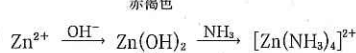
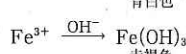
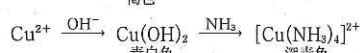
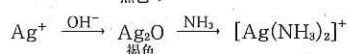
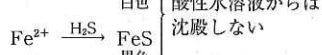
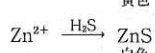
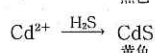
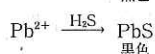
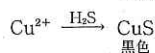
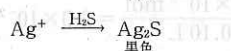
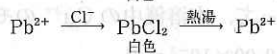
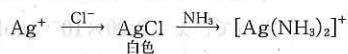
問7 Cu板をAgNO₃水溶液に浸すと、イオン化傾向がCu > Agであるため、CuがCu²⁺となって溶け出し、Cu板の表面にAgが析出する。



溶け出したCuの物質量をx[mol]とすると、上記のイオン反応式より、Agが2x[mol]析出するから、金属板の質量の増加につ

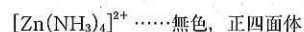
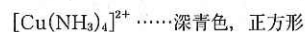
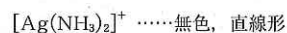
整理

おもな金属イオンの性質



整理

おもなアンミン錯イオンの色と形



整理

炎色反応

Li 赤色, Na 黄色, K 赤紫色,

Ca 橙赤色, Sr 深赤色, Ba 黄緑色,

Cu 青緑色

整理

イオン化傾向

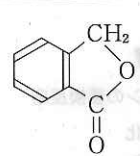
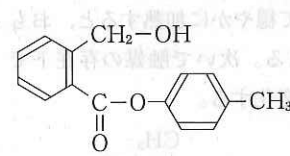
金属の単体が水溶液中でe⁻を放出して陽イオンになる傾向の大きさを表す。

(大) Li K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni

Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pt Au (小)

2 油脂, 芳香族化合物, 糖類

▶ 解答 ◀

I	問1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	問2	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	問3	3種類	
	問4	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	問5	フタル酸	問6	ジアゾ化	
II	問7	G 	X 	問8	(オ)		
		問9		あ	グリコシド	い	6
III	問11	(1)	$2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$			(2)	86 g

▶ 配点 ◀ (33点)

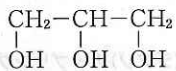
- I 問1 2点 問2 2点 問3 2点
 II 問4 3点 問5 2点 問6 2点 問7 各3点×2 問8 2点
 III 問9 各2点×2 問10 2点 問11 (1) 3点 (2) 3点

出題のねらい

- I 油脂に関する知識を確認する問題である。
 II 芳香族化合物の知識と思考力を試す構造決定の問題である。
 III 糖に関する知識を確認する問題である。

▶ 解説 ◀

I
 問1 グリセリン(1, 2, 3-プロパントリオール)は油脂の加水分解で得られる3価のアルコールで, プロパン C_3H_8 の3個のC原子のそれぞれに結合するH原子1個ずつをOH基で置換した構造である。



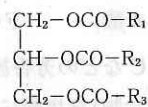
問2 脂肪酸は鎖式の1価カルボン酸である。飽和脂肪酸は炭素原子間にC=C結合やC≡C結合をもたないから, その示性式はアルカン $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ のH原子1個をCOOH基で置き換えた $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ となる。ステアリン酸は炭素数が18の飽和脂肪酸であるから, その示性式は $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ と表される。

問3 パルミチン酸 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 2分子とステアリン酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 1分子で構成される油脂の分子には, 次の2種類がある。

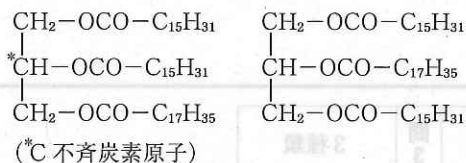
整理

油脂

一般に, グリセリンと高級脂肪酸からなるトリグリセリド。



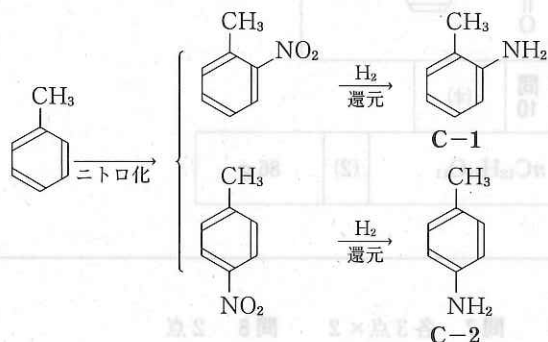
($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: 鎖式
 の炭化水素基)



このうち左側の分子には、不斉炭素原子が1個あるため1組の光学異性体が存在する。よって、光学異性体を区別すると、該当する油脂の分子は全部で3種類となる。

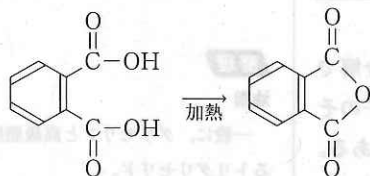
II

問4 トルエンに濃硝酸と濃硫酸を加えて穏やかに加熱すると、おもにオルト位とパラ位でニトロ化が起こる。次いで触媒の存在下でH₂で還元すると、NO₂基がNH₂基に変化する。



したがって、C-1とC-2のいずれかがCであり、その分子式はC₇H₉Nである。なお、CがNH₂基をもつことは、Cが希塩酸に溶けることから推測できる。

問5 芳香族化合物BをKMnO₄で酸化して得られたEも芳香族化合物であると推測でき、Eを加熱すると分子内で脱水反応が起こり分子式C₈H₄O₃の酸無水物Fが得られることから、Eはフタル酸、Fは無水フタル酸と推定できる。



E(フタル酸) F(無水フタル酸)

問6 アニリンやCなどの芳香族アミン(ベンゼン環に直接結合するNH₂基をもつ化合物)を塩酸に溶かして氷冷下でNaNO₂を反応させると、ジアゾニウム塩が生成する。この反応をジアゾ化という。ジアゾニウム塩は分解しやすく、その水溶液を加温すると加水分解するため、ジアゾ化の反応は氷冷下で行う。

整理

油脂を構成する主な脂肪酸

飽和脂肪酸

パルミチン酸 C₁₅H₃₁COOH

ステアリン酸 C₁₇H₃₅COOH

不飽和脂肪酸

オレイン酸 C₁₇H₃₃COOH

リノール酸 C₁₇H₃₁COOH

リノレン酸 C₁₇H₂₉COOH

整理

ベンゼンの置換反応

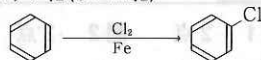
ニトロ化



スルホン化

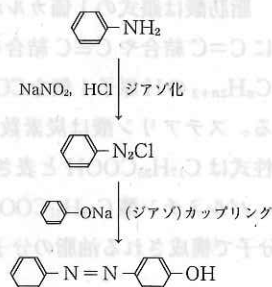


ハロゲン化(クロロ化)



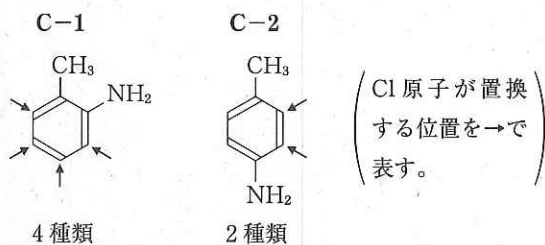
整理

ジアゾ化, (ジアゾ)カップリング



問7 Aについて;

Cの候補 C-1, C-2について, ベンゼン環の H 原子 1 個を Cl 原子で置換した化合物は, C-1では 4種類, C-2では 2種類ある。

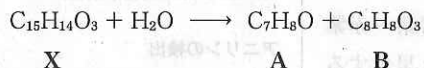


したがって, Cは C-2であり, Aは *p*-クレゾールと決まる。

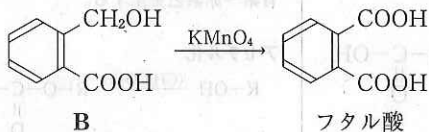


Bについて;

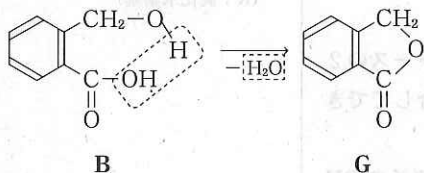
Xの加水分解は, 次のように表される。



したがって, 中性の化合物 Xは, *p*-クレゾール Aと, COOH基をもつ分子式 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ の Bが脱水縮合したエステルであると推定できる。さらに, 芳香族化合物 Bを KMnO_4 で酸化するとフタル酸 Eに変化するので, Bは次の構造をもつと推定できる。



Bを加熱すると次のように分子内で脱水反応が起こり, 環状エステル Gが生じる。



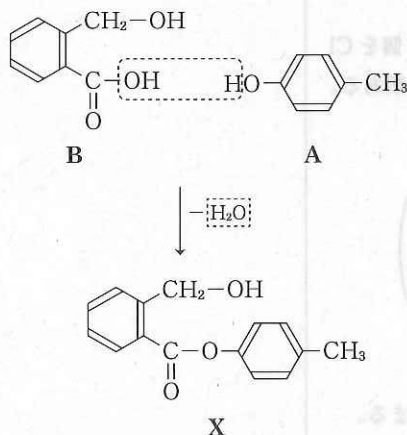
Xについて;

Xは Aの OH基と Bの COOH基のあいだで脱水縮合したエステルである。

整理

ジアゾニウム塩の加水分解





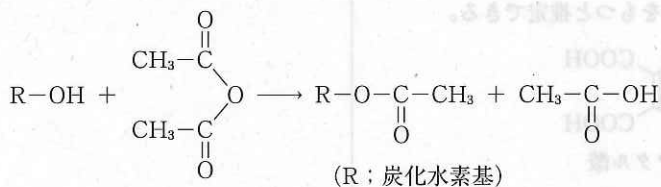
問8 (ア) A, B はいずれも CHO 基をもたないので、フェーリング液を還元しない。

(イ) A, B はいずれも $\text{CH}_3\text{CO}-$ または $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ の構造をもたないので、ヨードホルム反応を示さない。

(ウ) アニリン $-\text{NH}_2$ はさらし粉水溶液を加えると赤紫色を呈するが、A, B はいずれもさらし粉水溶液を加えても呈色しない。

(エ) 一般に、フェノール類は FeCl_3 水溶液を加えると青紫～赤紫色を呈する。したがって、A は FeCl_3 水溶液を加えると呈色するが、B は呈色しない。

(オ) OH 基をもつ化合物は、無水酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ によってアセチル化され、酢酸エステルになる。



A, B はいずれも OH 基をもつので、 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ によりアセチル化される。

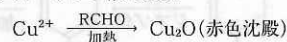
III

問9 あ グルコース、ガラクトースの1位やフルクトースの2位のC原子のOH基と、他の分子のOH基とが脱水縮合してできたエーテル結合を特にグリコシド結合という。

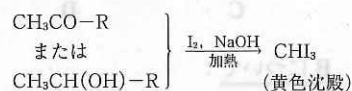
い アミロペクチンには、 α -グルコースの1位のC原子のOH基と4位のC原子のOH基が次々と脱水縮合してできた直鎖状構造の他に、1位のC原子のOH基と6位のC原子のOH基が縮合してできた枝分かれ構造が含まれる。

整理

フェーリング液の還元



ヨードホルム反応



(R: H または炭化水素基)

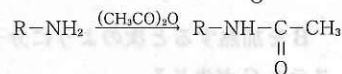
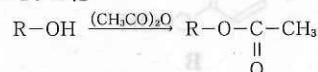
アニリンの検出

アニリンにさらし粉水溶液を加えると赤紫色を呈する。

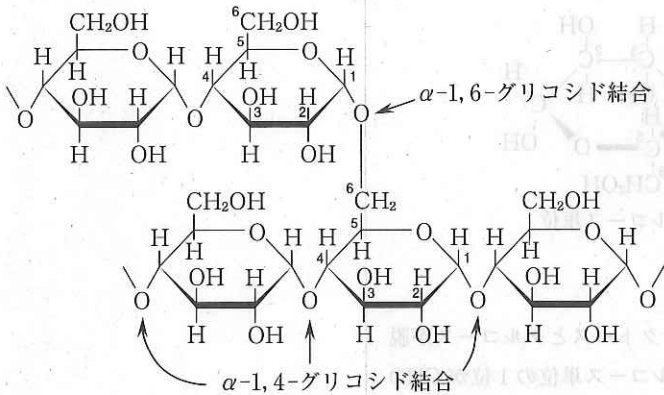
フェノール類の検出

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。

アセチル化



(R: 炭化水素基)



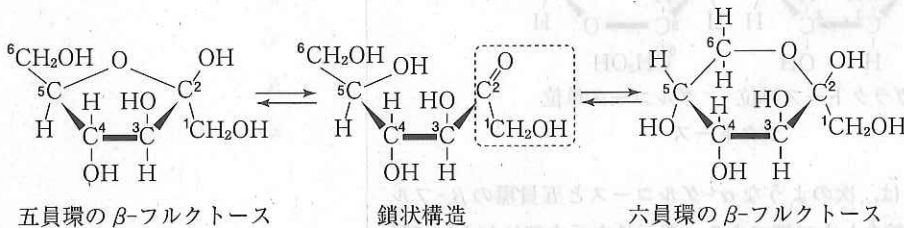
(上図では、グルコースの環を構成するC原子を省略した。)

整理

おもな単糖(六炭糖) $C_6H_{12}O_6$

- ・グルコース
 - ・フルクトース
 - ・ガラクトース
- } いずれも還元性あり

問10 (ア) フルクトースは、水溶液中で主に次のような平衡状態で存在している。



どの構造にもCHO基はないが、鎖状構造の点線で囲んだ部分が酸化されやすい構造であるため、フルクトースは還元性を示す。

(イ) ガラクトースも水溶液中で主に次のような平衡状態にあり、グルコースと同様、鎖状構造がCHO基をもつため還元性を示す。



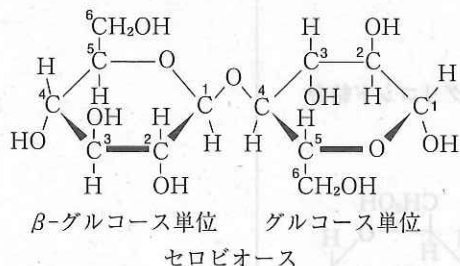
(ウ) セロビオースは、次のような2分子のβ-グルコースが脱水縮合した二糖である。水溶液中で一方のグルコース単位の1位がCHO基に変化するため、セロビオースは還元性を示す。

整理

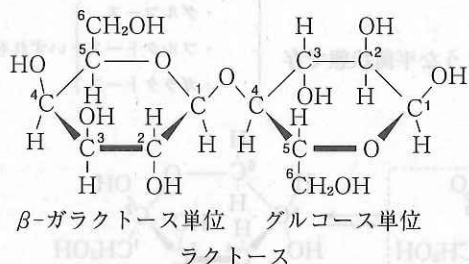
おもな二糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$

二糖	加水分解生成物
マルトース	グルコース
セロビオース	グルコース
スクロース	グルコース フルクトース
ラクトース	ガラクトース グルコース

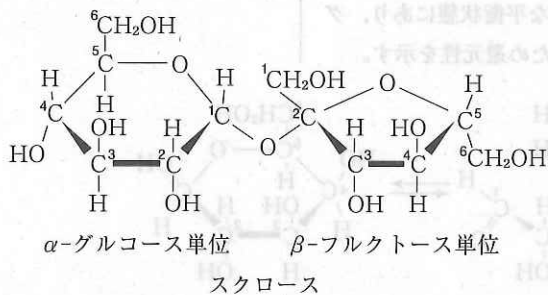
※スクロース以外は還元性あり



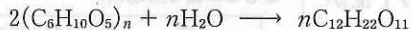
(エ) ラクトースは、次のようなβ-ガラクトースとグルコースが脱水縮合した二糖である。水溶液中でグルコース単位の1位がCHO基に変化するため、ラクトースは還元性を示す。



(オ) スクロースは、次のようなα-グルコースと五員環のβ-フルクトースが脱水縮合した二糖である。還元性を示す部分どうして脱水縮合した構造であるため、水溶液中で開環することができず、還元性を示さない。



問11 (1) デンプン ($C_6H_{10}O_5$)_n から二糖のマルトース $C_{12}H_{22}O_{11}$ が生成する変化は次のように表される。



(2) デンプン ($C_6H_{10}O_5$)_n (モル質量 $162n$ [g/mol]) 2 mol からマルトース $C_{12}H_{22}O_{11}$ (モル質量 342 g/mol) n [mol] が得られるから、デンプン 81 g から得られるマルトースの質量は、

$$342 \text{ g/mol} \times \frac{81 \text{ g}}{162n \text{ (g/mol)}} \times \frac{n}{2} = 85.5 \div 86 \text{ g}$$

③ 凝固点降下, 気体の溶解度

▶ 解答 ◀

I	問1	(1)	d	(2)	t_2	(3)	4.99 °C	
	問2	(1)	水素結合			(2)	205	(3)
II	問3	ヘンリー		問4	(1)	0.20 mol	(2)	3.5 L
	問5	1.6 × 10 ⁵ Pa						

▶ 配点 ◀ (24点)

I 問1 (1) 2点 (2) 2点 (3) 3点 問2 (1) 2点 (2) 3点 (3) 3点

II 問3 2点 問4 (1) 2点 (2) 2点 問5 3点

出題のねらい

- I 凝固点降下に関する理解度を確認し, 思考力を試す問題である。
- II 気体の溶解度に関する思考力を試す問題である。

解説

I

問1 (1) 溶液 X (ナフタレンのベンゼン溶液) を冷却していくと, 溶液 X の凝固点 (t_2 [°C]) 以下の温度になっても, しばらくの間, 凝固せず, 液体だけの状態が続く。この現象を過冷却という。過冷却状態の液体中に, ベンゼンの小さな結晶の核が生じると, これをきっかけにして凝固が始まる。この点が図1の冷却曲線上の点 d である。点 d でベンゼンの凝固が起こり始めると, 急激に凝固が進んで凝固熱に相当する多量の熱が放出されるため, 点 d ~ 点 e の間で温度が上昇する。

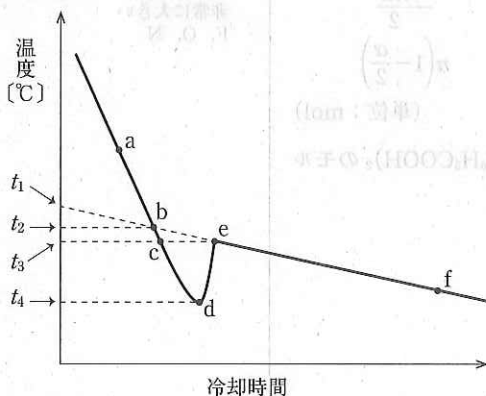


図1 冷却曲線

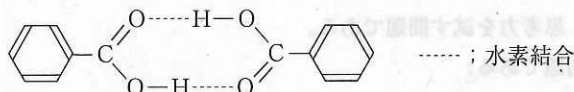
(2) 図1の冷却曲線の点eから点fにかけては、温度がしだいに下がっている。これは、溶媒のベンゼンだけが凝固するため、溶液中の溶質(ナフタレン)の質量モル濃度がしだいに大きくなり、凝固点降下度が大きくなっていくからである。過冷却が起こらなかったとすると、点e～点f間の直線部分を延長した直線が冷却曲線と交わる点bで、ベンゼンが凝固し始めると考えられる。そこで、この点bの温度 t_2 [°C] が溶液 X の凝固点である。

(3) 溶質であるナフタレン $C_{10}H_8$ の物質量は $\left(\frac{1.28 \text{ g}}{128 \text{ g/mol}}\right) \cdot 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ だから、溶液 X の凝固点降下度について、

$$(5.50 - t_2) [K] = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times \frac{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ kg}}$$

よって、 $t_2 = 4.988 \div 4.99$ °C

問2 (1) ベンゼン溶液中で、溶質である安息香酸の一部は、水素結合により2分子が会合して二量体 $(C_6H_5COOH)_2$ を形成する。



(2) 溶液 Y 中の溶質の見かけの分子量(平均分子量)を \bar{M} とすると、溶液 Y の凝固点降下度について、

$$(5.50 - 5.20) K = 5.12 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times \frac{\bar{M} [\text{g/mol}]}{100 \times 10^{-3} \text{ kg}}$$

よって、 $\bar{M} = 204.8 \div 205$

(3) 会合前の C_6H_5COOH の物質量を n [mol]、平衡状態における C_6H_5COOH の会合度を α ($0 < \alpha < 1$) とすると、

	$2C_6H_5COOH$	\rightleftharpoons	$(C_6H_5COOH)_2$	合計
会合前	n		0	n
変化量	$-n\alpha$		$+\frac{n\alpha}{2}$	$-\frac{n\alpha}{2}$
平衡時	$n(1-\alpha)$		$\frac{n\alpha}{2}$	$n\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)$
				(単位: mol)

よって、平衡状態における C_6H_5COOH と $(C_6H_5COOH)_2$ のモル分率は、

$$C_6H_5COOH : \frac{n(1-\alpha)}{n\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{2}}$$

$$(C_6H_5COOH)_2 : \frac{\frac{n\alpha}{2}}{n\left(1-\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1-\frac{\alpha}{2}}$$

C_6H_5COOH の分子量は 122, $(C_6H_5COOH)_2$ の分子量は 244 だ

定義

質量モル濃度

質量モル濃度 [mol/kg]

$$= \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶媒の質量 [kg]}}$$

整理

凝固点降下

希薄溶液の凝固点降下度 Δt_f [K] は、溶質粒子の質量モル濃度 m [mol/kg] に比例する。

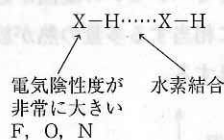
$$\Delta t_f = K_f \times m$$

(K_f [K·kg/mol] ; 溶媒のモル凝固点降下)

整理

水素結合

電気陰性度が非常に大きい原子 X (F, O, N) と共有結合して正電荷を帯びた H 原子が、その H 原子と直接結合していない負電荷を帯びた原子 X と引き合っている結合。



から、溶質の見かけの分子量(平均分子量) \bar{M} について、

$$122 \times \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{2}} + 244 \times \frac{\frac{\alpha}{2}}{1-\frac{\alpha}{2}} = 204.8$$

$$1 - \frac{\alpha}{2} = \frac{122}{204.8}$$

よって、 $\alpha = 0.808 \approx 0.81$

別解

会合前の C_6H_5COOH の質量と、平衡状態における溶質の全質量は等しく、その平均分子量が 204.8 だから、

$$122 \text{ g/mol} \times n [\text{mol}] = 204.8 \text{ g/mol} \times n \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) [\text{mol}]$$

$$1 - \frac{\alpha}{2} = \frac{122}{204.8}$$

よって、 $\alpha \approx 0.81$

II

問3 溶解度の小さい気体の溶解について、一定温度で一定量の溶媒に溶ける気体の量(物質質量または質量)は、その気体の圧力(分圧)に比例する。これをヘンリーの法則という。

問4 (1) 操作1で水 2.0 L に溶解した気体 Z の物質量を n_1 [mol] とすると、ヘンリーの法則より、

$$n_1 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{2.0 \text{ L}}{1.0 \text{ L}} = 0.20 \text{ mol}$$

(2) 操作1終了時の容器内の気体部分の体積を V_1 [L] とすると、気体部分に存在する Z の物質量は、 $(0.50 \text{ mol} - 0.20 \text{ mol}) = 0.30 \text{ mol}$ だから、理想気体の状態方程式より、

$$2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times V_1 [\text{L}] = 0.30 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 7) \text{ K}$$

よって、 $V_1 = 3.48 \approx 3.5 \text{ L}$

問5 操作2で容器から排出された水溶液 1.0 L 中に溶解している Z の物質量は $\left(0.20 \text{ mol} \times \frac{1.0 \text{ L}}{2.0 \text{ L}}\right) = 0.10 \text{ mol}$ だから、容器内に残っている Z の全物質量は $(0.50 \text{ mol} - 0.10 \text{ mol}) = 0.40 \text{ mol}$ である。

操作2終了時の容器内の気体 Z の圧力を P [Pa] とし、容器内の気体部分に存在する Z の物質量を n_2 [mol] とすると、容器内の気体部分の体積は $(3.48 \text{ L} + 1.0 \text{ L}) = 4.48 \text{ L}$ になっているから、理想気体の状態方程式より、

$$P [\text{Pa}] \times 4.48 \text{ L} = n_2 [\text{mol}] \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 7) \text{ K}$$

よって、 $n_2 = 1.93 \times 10^{-6} P$ [mol] … ①

容器内に残っている水溶液 1.0 L 中に溶解している Z の物質

整理

ヘンリーの法則：一定温度で、一定量の溶媒に溶ける気体の溶解量(物質質量、質量)は、その気体の圧力(分圧)に比例する。

を n_3 [mol] とすると、ヘンリーの法則より、

$$n_3 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{P[\text{Pa}]}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{1.0 \text{ L}}{1.0 \text{ L}}$$

$$= 5.0 \times 10^{-7} P [\text{mol}] \quad \dots \textcircled{2}$$

また、容器内に残っている Z の全物質量について、

$$n_2 + n_3 = 0.40 \text{ mol} \quad \dots \textcircled{3}$$

①～③式より、

$$1.93 \times 10^{-6} P [\text{mol}] + 5.0 \times 10^{-7} P [\text{mol}] = 0.40 \text{ mol}$$

よって、 $P = 1.64 \times 10^5 \div 1.6 \times 10^5 \text{ Pa}$

4 二酸化炭素の性質、電離平衡

▶ 解答 ◀

問1	(ウ)	問2	(ウ)	問3	$\sqrt{K_1}[\text{CO}_2]$
問4	B	2.8×10 ⁻⁶		C	5.6
問5	(1)	(イ)	(2)	8.0×10 ⁻¹⁰ mol/L	
				(3)	6.7×10 ⁻³ mol

▶ 配点 ◀ (20点)

問1 2点 問2 2点 問3 2点 問4 B 3点 C 3点

問5 (1) 2点 (2) 3点 (3) 3点

出題のねらい

二酸化炭素の性質に関する知識の確認と、二酸化炭素水溶液の電離平衡に関する応用力を試す問題である。

▶ 解説 ◀

問1 (ア) CO₂は無色無臭で、空気より重い気体である。

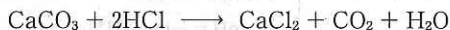
(イ) 石灰水(Ca(OH)₂の水溶液)にCO₂を通じると、はじめ水に不溶のCaCO₃が生じて白濁するが、さらに通じると、水に可溶性Ca(HCO₃)₂に変化し、白濁が消える。



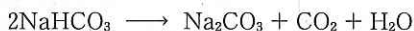
(ウ) CO₂は地球温暖化の原因物質の一つと考えられており、オゾン層破壊の原因と考えられているのはフロン(CFCl₃など)である。

(エ) 固体のCO₂(ドライアイス)は昇華しやすい(大気圧のもとでは-79℃で昇華する)。

問2 (ア) 弱酸である炭酸H₂CO₃からできた塩CaCO₃に強酸である塩酸を加えると、弱酸であるH₂CO₃(CO₂+H₂O)が遊離し、CO₂が発生する。



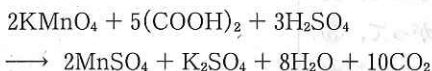
(イ) NaHCO₃を加熱すると分解し、CO₂が発生する。



(ウ) NaHCO₃水溶液にNaOH水溶液を加えると、中和反応が起こる。このときCO₂は発生しない。



(エ) シュウ酸(COOH)₂がKMnO₄によって酸化されて、CO₂が発生する。



問3 CO₂が水に溶けると、その一部が水と反応し、2価の弱酸である炭酸H₂CO₃が生じるため、水溶液は酸性を示す。しかし、水溶液中に実際に存在するH₂CO₃分子の量は非常に少ないので、この水溶液中での電離平衡は、H₂CO₃分子の存在を無視して、問題文の①式、②式のように表すことができる(次ページの【参考】を参照)。



①、②式の電離定数K₁、K₂は、それぞれ③、④式で与えられる。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{3}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{4}$$

CO₂の水溶液のpHを考える場合、問題文に記されているように、①式の電離で生じるH⁺だけを考えればよいので、次の⑤式の関係が成り立つ。

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] \quad \dots \textcircled{5}$$

⑤式と③式より、[HCO₃⁻]を消去すると、

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} \quad \dots \textcircled{6}$$

$$\text{よって、} [\text{H}^+] = \sqrt{K_1[\text{CO}_2]} \quad \dots \textcircled{6}$$

問4 **B** [CO₂] = 1.6 × 10⁻⁵ mol/L だから、⑥式より、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} \\ = \sqrt{8.0 \times 10^{-6}} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{7}$$

$$= 2\sqrt{2} \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

C ⑦式より、

$$\text{pH} = -\log_{10}(\sqrt{8.0} \times 10^{-6}) \\ = 6 - \frac{3}{2} \log_{10} 2.0 = 5.55 \doteq 5.6$$

なお、このときの[CO₃²⁻]は、④、⑤式より、

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \\ = [\text{CO}_3^{2-}] = 5.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

これより、②式の電離で生じるH⁺はごくわずかであり、無視できることが確かめられる。

問5 (1) CO₂を含む大気と接触しているCO₂の水溶液にH₂SO₄を溶かすと、強酸であるH₂SO₄の電離によって[H⁺]が増加し、pHは小さくなる。このとき、大気中のCO₂の分圧は一定なので、大気と接している水溶液中の[CO₂]は一定である。したがって、③式において、K₁、[CO₂]は一定だから、H₂SO₄を溶かして[H⁺]が

整理

2価以上の弱酸の水溶液のpH

弱酸だけが溶けている水溶液のpHを計算するときは、通常、第二段以降の電離は無視して、第一段の電離だけを考慮すればよいことが多い。

整理

水のイオン積と水素イオン指数

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

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

水素イオン指数

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

$$\text{pH} = n \iff [\text{H}^+] = 10^{-n} \text{ mol/L}$$

増加すると、 $[\text{HCO}_3^-]$ は減少する。

(2) H_2SO_4 を溶かした後の水溶液のpHが2.0だから、

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

水溶液は0.040%の CO_2 を含む $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の大気と接触しているから、 $[\text{CO}_2]$ はpHによらず一定で、

$$[\text{CO}_2] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

したがって、 $[\text{HCO}_3^-]$ は、③式より、

$$5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = \frac{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times [\text{HCO}_3^-]}{1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

$$\text{よって、} [\text{HCO}_3^-] = 8.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

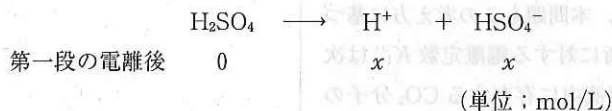
なお、このときの $[\text{CO}_3^{2-}]$ は、④式より、

$$5.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L} = \frac{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times [\text{CO}_3^{2-}]}{8.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}}$$

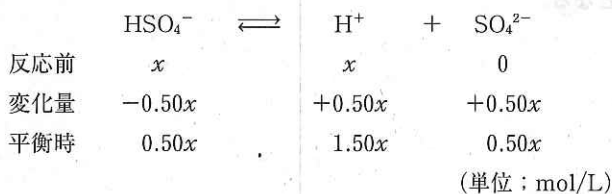
$$\text{よって、} [\text{CO}_3^{2-}] = 4.0 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

(3) (2)の結果より、pH=2.0のとき、 $[\text{HCO}_3^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ の値は、 $[\text{H}^+]$ の値($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$)にくらべて十分に小さいから、水溶液中の H^+ はすべて H_2SO_4 の電離によって生じたものであると考えてよい。

水溶液1L当たりに溶かした H_2SO_4 の物質量を $x \text{ [mol]}$ とすると、第一段の H_2SO_4 の電離によって生じる H^+ と HSO_4^- のモル濃度は、次のようになる。



第二段の HSO_4^- の電離度は0.50だから、平衡状態における各イオンの濃度は次のようになる。



したがって、 $[\text{H}^+]$ について、

$$1.50x \text{ [mol/L]} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{よって、} x = 6.66 \times 10^{-3} \div 6.7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

【参考】炭酸の電離平衡の取り扱い

CO_2 は少し水に溶け、その一部が(a)式のように水と反応して微量の炭酸分子 H_2CO_3 を生じ、この H_2CO_3 の一部がさらに次の(b)式のように電離して炭酸水素イオン HCO_3^- を生じる。





また、水溶液と接する空気中の CO_2 までも考慮すると、水溶液中の CO_2 分子と気体の CO_2 とのあいだにも平衡が成り立つ。したがって、炭酸 (CO_2 の水溶液) を厳密に取り扱うには、これらの平衡を同時に考慮する必要がある、非常に煩雑である。そこで、入試問題では、以下の (I)、(II) の考え方に基づいて、簡略化して扱われることが多い。

(I) CO_2 はすべて H_2CO_3 になると考える

水に溶けた CO_2 はすべて H_2O と反応して H_2CO_3 になり、その一部が (b) 式にしたがって電離すると考える。

この場合、(b) 式の電離平衡に対する電離定数 K_1' は次の式で表され、式中の $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ は、実際には、水溶液中に存在する CO_2 分子と微量の H_2CO_3 分子のモル濃度の和を表すことになる。

$$K_1' = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

(II) CO_2 は水中で H_2CO_3 を経ずに直接電離すると考える

(a) 式 + (b) 式より、次の (c) 式が得られる。



この取扱いでは、 H_2CO_3 分子の生成は考慮せずに、水に溶けた CO_2 分子の一部が直接 (c) 式にしたがって電離すると考える。気体の CO_2 の溶解も同時に考慮しなければならない問題では、この考え方に基づいて作成されることが多く、本問題もこの考え方に基づいている。この場合、(c) 式の電離平衡に対する電離定数 K_1'' は次の式で表される。式中の $[\text{CO}_2]$ は水溶液中に存在する CO_2 分子のモル濃度であるが、近似的に CO_2 分子のモル濃度と微量に存在する H_2CO_3 分子のモル濃度の和に等しい。また、大気中の CO_2 と平衡が成立する場合は、 $[\text{CO}_2]$ は一定値となる。

$$K_1'' = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$