

クラス		受験番号	
出席番号		氏名	

2018年度 第2回 全統記述模試

学習の手引き【解答・解説集】

数 学 ・ 理 科

【2018年9月実施】

● 数 学	1
● 理 科		
物理基礎	39
化学基礎	43
生物基礎	49
地学基礎	55
物 理	64
化 学	80
生 物	99
地 学	110

※英語冊子巻末に「自己採点シート」を掲載していますので、復習のためにご活用ください。

河合塾



1861220119501040

化 学

1 ハロゲン，熱化学

▶解答◀

問1	17									
問2	(1) $MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$									
	(2) 洗気びん1	い	(エ)	吸収される 気体	HCl	洗気びん2	う	(イ)	吸収される 気体	H ₂ O
	(3) (ア)									
問3	次亜塩素酸									
問4	(1) 分 子 間 で 水 素 結 合 を 形 成 し て い る (2) HF									
問5	$SiO_2 + 6HF \longrightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$									
問6	(1) 295 kJ/mol				(2) -27 kJ					

配点 (25点)

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

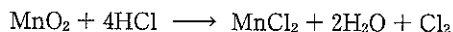
出題のねらい

ハロゲンの単体と化合物の製法や性質に関する基本的な知識を確認する問題、および、熱化学に関する計算問題である。

解説

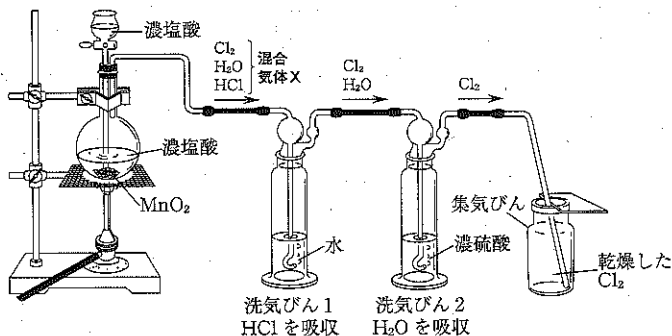
問1 元素の周期表において17族に属する元素はハロゲンとよばれる。ハロゲンの原子は価電子を7個もち、電子親和力が大きく、電子1個を受け入れて1価の陰イオンになりやすい。

問2 (1) 酸化マンガン(IV) MnO_2 に濃塩酸を加えて加熱すると、次式にしたがって塩素 Cl_2 が発生する。このとき、 MnO_2 が酸化剤、 Cl^- が還元剤としてはたっている。



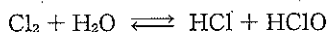
(2) MnO_2 に濃塩酸を加えて加熱したとき、発生する気体(混合気体X)には Cl_2 のほかに、塩化水素 HCl と水蒸気 H_2O も含まれる。乾燥した Cl_2 を得るためには、混合気体Xから HCl と H_2O を取り除かなければならない。HCl は水に非常に溶けやすく、混合気体

Xを水に通じると、HClが水に吸収されて混合気体Xから除かれる(洗気びん1)。HClが除かれた後の混合気体(Cl₂とH₂Oが含まれる)を、乾燥剤である濃硫酸に通じると、H₂Oが濃硫酸に吸収されて混合気体から除かれ、乾燥したCl₂が得られる(洗気びん2)。Cl₂は空気よりも重い気体であるから、Cl₂は下方置換で捕集する。なお、洗気びんの順序を逆にして、混合気体Xを濃硫酸に通じた後で水に通じたとすると、最終的に捕集される気体にH₂Oが混入するため、乾燥したCl₂を得ることができない。



(3) Cl₂は常温・常圧で黄緑色の気体である。

問3 Cl₂がH₂Oと反応すると、HClと次亜塩素酸HClOが生じる。



HClOは強い酸化力をもつため、塩素を水に溶かした水溶液(塩素水)には、漂白・殺菌作用がある。

問4 (1) 分子からなる物質では、分子間力(ファンデルワールス力や水素結合)が強いはたらくほど、沸点が高くなる。一般に、分子量が大きな分子ほどファンデルワールス力が強くはたらくため、その沸点が高くなる傾向にある。HF、HCl、HBr、HIについて、沸点を比べると、HFは分子量が最も小さいにも関わらず、沸点が最も高い。これは、HFは、ファンデルワールス力だけではなく、ファンデルワールス力よりも強い結合である水素結合を、分子間で形成しているからである。

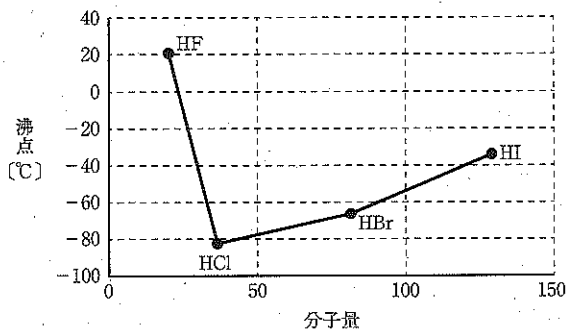


図 ハロゲン化水素の分子量と沸点

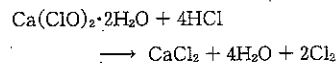
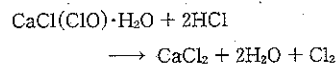
整理

塩素の製法

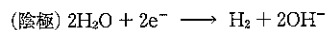
①酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて加熱する。



②さらし粉や高度さらし粉に塩酸を加える。



③食塩水を電気分解する。



整理

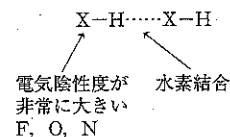
ハロゲンの単体の色と状態

	色	常温・常圧での状態
F ₂	淡黄色	気体
Cl ₂	黄緑色	気体
Br ₂	赤褐色	液体
I ₂	黒紫色	固体

整理

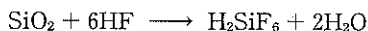
水素結合

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と引き合っできる結合。



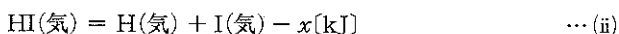
(2) HF, HCl, HBr, HIのうち、最も弱い酸はHFである。HFの水溶液は弱酸性を示し、HCl, HBr, HIの水溶液は強酸性を示す。

問5 二酸化ケイ素 SiO_2 はフッ化水素酸と次式のように反応して溶け、ヘキサフルオロケイ酸 H_2SiF_6 が生じる。



SiO_2 はガラスの主成分であるため、フッ化水素酸はガラス瓶には保存できず、ポリエチレン製の容器に保存する。

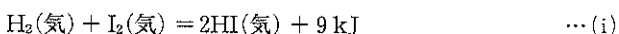
問6 (1) H-I結合の結合エネルギーを $x[\text{kJ/mol}]$ とすると、次の(ii)式の熱化学方程式が成り立つ。



また、H-H結合とI-I結合の結合エネルギーより、それぞれ次の(iii)式、(iv)式の熱化学方程式が成り立つ。



問題文中に与えられた(i)式について、



(i) = (iii) + (iv) - (ii) $\times 2$ だから、

$$9 \text{ kJ} = -432 \text{ kJ} + (-149 \text{ kJ}) - (-x[\text{kJ}]) \times 2$$

よって、 $x = 295 \text{ kJ}$

したがって、H-I結合の結合エネルギーは 295 kJ/mol となる。

別解

一般に、反応熱と結合エネルギーとの間には、次の関係が成立する。

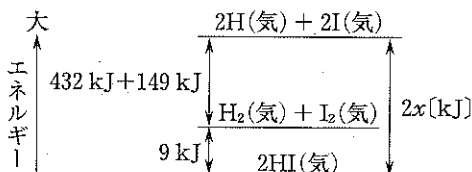
$$\begin{aligned} \text{反応熱} &= (\text{生成物の結合エネルギーの総和}) \\ &\quad - (\text{反応物の結合エネルギーの総和}) \end{aligned}$$

(i)式について上記の関係を適用すると、

$$\begin{aligned} 9 \text{ kJ} &= x[\text{kJ/mol}] \times 2 \text{ mol} \\ &\quad - (432 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} + 149 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol}) \end{aligned}$$

よって、 $x = 295 \text{ kJ/mol}$

なお、エネルギー関係を表す図は、以下のようになる。



整理

ハロゲン化水素

25℃, 大気圧下で無色で刺激臭の気体。

ハロゲン化水素酸

HF…弱酸性。ガラスの主成分である SiO_2 を溶かす。

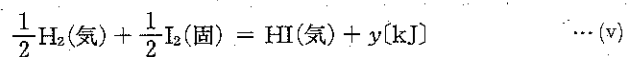
HCl, HBr, HI…強酸性。

整理

結合エネルギー

共有結合 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。

(2) H_2 (気)と I_2 (固)から HI (気)が1 mol生じるときの反応熱を y (kJ)とすると、次の(v)式の熱化学方程式が成り立つ。



また、 I_2 の昇華熱より、次の(vi)式の熱化学方程式が成り立つ。



(v) = {(i) + (vi)} $\times \frac{1}{2}$ より、

$$y(\text{kJ}) = \{9 \text{ kJ} + (-63 \text{ kJ})\} \times \frac{1}{2} \quad \text{よって、} y = -27 \text{ kJ}$$

2 脂肪族化合物

▶ 解答 ◀

I	問1	C_nH_{2n+2}		問2	(正)				
	問3	(1)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$						
(2)		R	(3)	P	3	Q	4	R	I
II	問4	下線部②		H_2		下線部③		Cu_2O	
	問5	A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$			B	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$		
		C	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$						
問6	E	G							
問7	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$								

配点 (25点)

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

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

出題のねらい

- I アルカンに関する基本的な知識を確認する問題である。
 II 分子式 $C_5H_{12}O$ の化合物の構造決定に関する問題である。

解説

I
 問1 炭素数 n のアルカンの分子式は C_nH_{2n+2} で表され、 n の数が1 増えると、H 原子の数が2 増える。

表 アルカンの炭素数と分子式

炭素数	1	2	3	...	n
分子式	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	...	C_nH_{2n+2}

整理

炭化水素

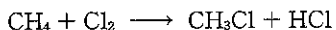
鎖式炭化水素

- 飽和炭化水素…アルカン C_nH_{2n+2}
 不飽和炭化水素($C=C$ や $C\equiv C$ をもつ)
 例; アルケン C_nH_{2n}
 アルキン C_nH_{2n-2}

環式炭化水素

- 脂環式炭化水素
 例; シクロアルカン C_nH_{2n}
 芳香族炭化水素

問2 (ア) 正しい。メタン CH_4 と塩素 Cl_2 の混合気体に紫外線を当てると、次式に示すように置換反応が起こり、クロロメタン CH_3Cl と塩化水素 HCl が生じる。



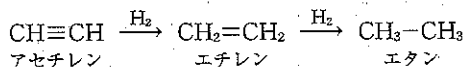
Cl_2 が十分に存在する場合、次々と置換反応が起こり、ジクロロメタン CH_2Cl_2 、トリクロロメタン(クロロホルム) CHCl_3 、テトラクロロメタン(四塩化炭素) CCl_4 が生じる。



(イ) 正しい。酢酸ナトリウム CH_3COONa と水酸化ナトリウム NaOH の混合物を加熱すると、次式の反応が起こり、 CH_4 と炭酸ナトリウム Na_2CO_3 が生じる。

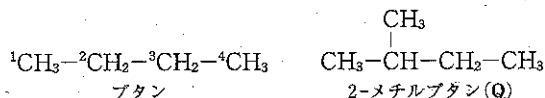


(ウ) 正しい。エタン C_2H_6 は、白金などを触媒にして、アセチレン $\text{CH}\equiv\text{CH}$ に H_2 を十分に付加させると得られる。

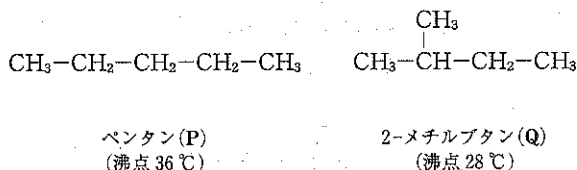


(エ) 誤り。ヘキサン C_6H_{14} は水に溶けにくく、水と混ぜると二層に分離する。このとき、ヘキサンが上層、水が下層になる。

問3 (1) 2-メチルブタン(Q)は、ブタンの2位のC原子(^2C と表記)に結合したH原子1つがメチル基 CH_3- に置き換わった構造である。



(2) 分子からなる物質では、分子間力(ファンデルワールス力や水素結合)が強くはたらくほど、沸点は高くなる。構造異性体の関係にあるアルカンで比較すると、枝分かれが多い分子ほど、分子の形が球に近づきファンデルワールス力が弱くなり、沸点は低くなる傾向にある。したがって、ペンタン(P)、2-メチルブタン(Q)、2,2-ジメチルプロパン(R)のうち、最も沸点が低いものは、Rである。



整理

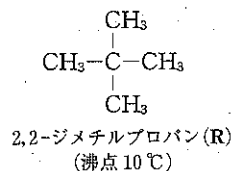
アルカンの置換反応

アルカンに塩素を加えて光を当てると、置換反応が起こり、アルカンの塩素置換体が得られる。

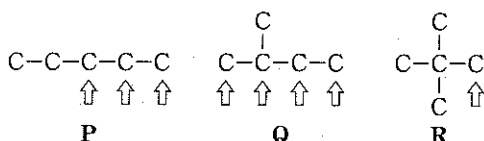
整理

付加反応

炭素原子間の二重結合や三重結合をもつ化合物は付加反応を起こしやすい。

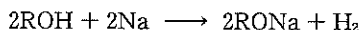


(3) P, Q, Rのそれぞれについて、塩素の一置換体の数は、次に示すように、3種類、4種類、1種類である。なお、図において、P, Q, Rの構造は炭素骨格のみを示し、 \uparrow はCl原子が結合するC原子の位置を表す。

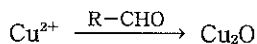


II

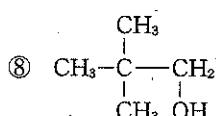
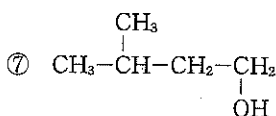
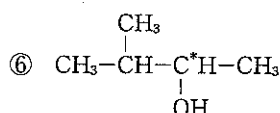
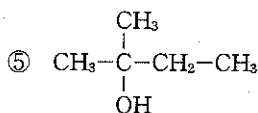
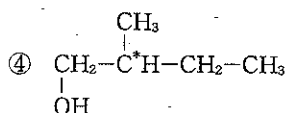
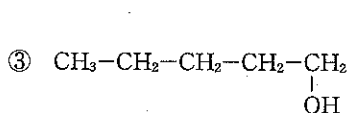
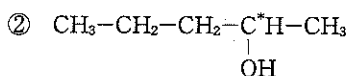
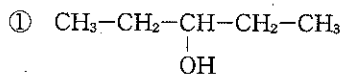
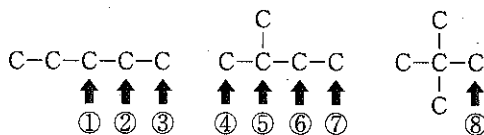
問4 下線部②；アルコールなどのヒドロキシ基-OHをもつ化合物は、金属ナトリウムNaと反応し、水素H₂が発生する。



下線部③；アルデヒドのように還元性を示す化合物は、フェーリング液を還元し、酸化銅(I)Cu₂Oの赤色沈殿が生じる。



問5 分子式C₅H₁₂Oで表される化合物は、ヒドロキシ基-OHをもつアルコールと、エーテル結合-O-をもつエーテルに分類することができる。アルコールはNaと反応してH₂を生じるが、エーテルはNaと反応しないので、(a)より、Naと反応するA、B、Cはいずれもアルコールである。分子式C₅H₁₂Oで表されるアルコールの構造異性体は次の①～⑧の8種類であり、そのうち、第一級アルコールは③、④、⑦、⑧の4種類(不斉炭素原子C*をもつものは④)、第二級アルコールは①、②、⑥の3種類(C*をもつものは②、⑥)、第三級アルコールは⑤の1種類である。なお、下図において↑は-OHが結合するC原子の位置を表す。



整理

アルデヒドの検出反応

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

① 銀鏡反応

アンモニア性硝酸銀水溶液に加えて温めると、銀Agが析出する。

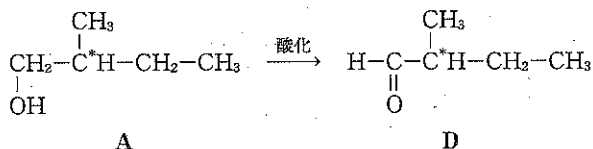
② フェーリング液の還元

フェーリング液に加えて加熱すると、酸化銅(I)Cu₂Oの赤色沈殿が生じる。

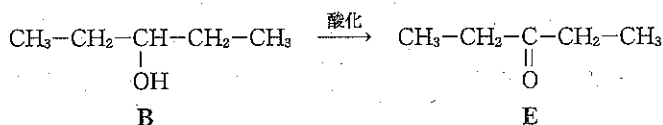
アルコールを $K_2Cr_2O_7$ を用いておだやかに酸化すると、第一級アルコールは酸化されてアルデヒドに、第二級アルコールは酸化されてケトンに変化するが、第三級アルコールは酸化されにくく変化しない。(b)より、A、B、Cは、第一級アルコールまたは第二級アルコールであり、それらの酸化生成物であるD、E、Fは、アルデヒドまたはケトンである。

アルデヒドにフェーリング液を加えて加熱すると、酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿が生じるが、ケトンにフェーリング液を加えて加熱しても変化は見られない。(c)より、Dはアルデヒド、E、Fはケトンである。よって、Aは第一級アルコール、B、Cは第二級アルコールとわかる。

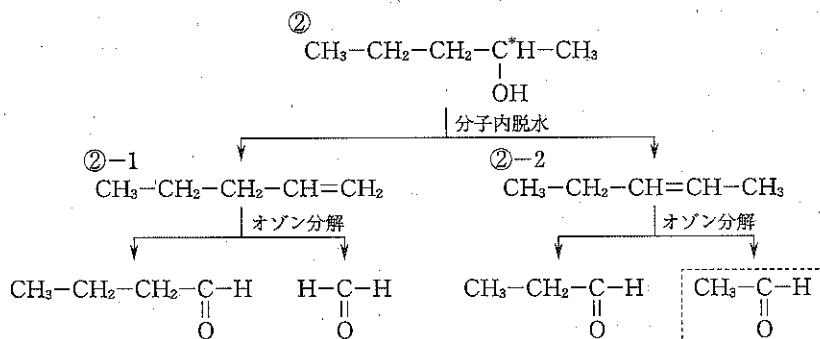
Aは不斉炭素原子をもつ第一級アルコールだから、Aは④であり、Aを酸化して得られるDは次のとおりである。



Bは不斉炭素原子をもたない第二級アルコールだから、Bは①であり、Bを酸化して得られるEは次のとおりである。



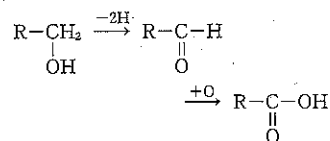
Cは不斉炭素原子をもつ第二級アルコールだから、Cは②または⑥である。②、⑥のそれぞれについて、分子内脱水で得られる炭化水素とその炭化水素のオゾン分解生成物は、次のようになる。なお、ヨードホルム反応を示す化合物は破線で囲んで示す。



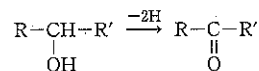
整理

アルコールの酸化

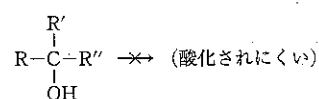
第一級アルコール



第二級アルコール



第三級アルコール



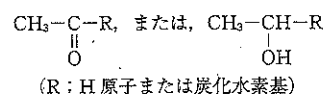
整理

不斉炭素原子

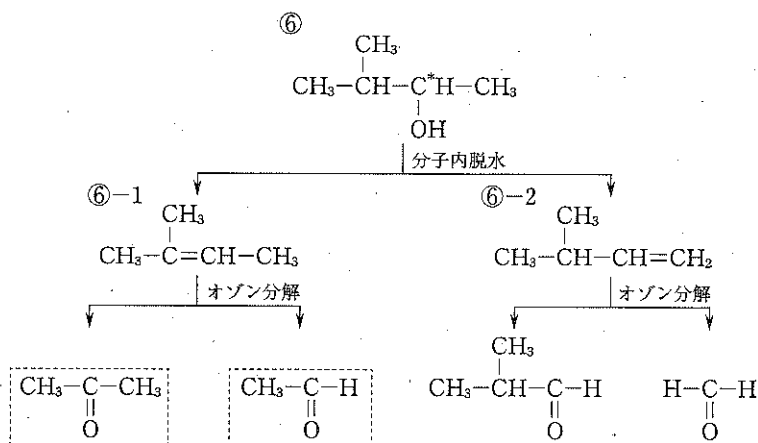
異なる4個の原子や原子団が結合している炭素原子。一般に、不斉炭素原子をもつ化合物には、鏡像異性体(光学異性体)が存在する。

整理

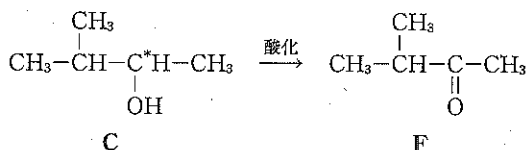
ヨードホルム反応



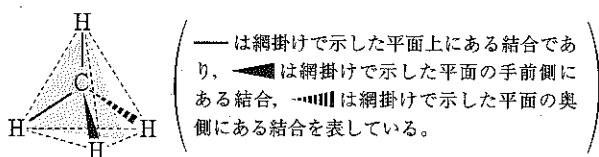
の構造をもつ化合物に I_2 と NaOH 水溶液を加えて加熱すると、特有の臭いをもつ CHI_3 の黄色沈殿が生じる。



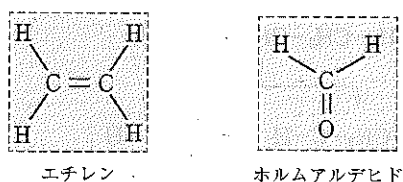
(d), (e)より, Cの分子内脱水で得られる炭化水素G, Hをオゾン分解すると, Gからはともにヨードホルム反応を示す2種類の化合物が得られ, Hからはともに銀鏡反応を示す2種類の化合物が得られることから, Cは⑥, Gは⑥-1, Hは⑥-2である。また, Cを酸化して得られるFは次のとおりである。



問6 次の図に示すように, CH_4 は正四面体形の分子であり, すべての原子を同一平面上に置くことはできない。

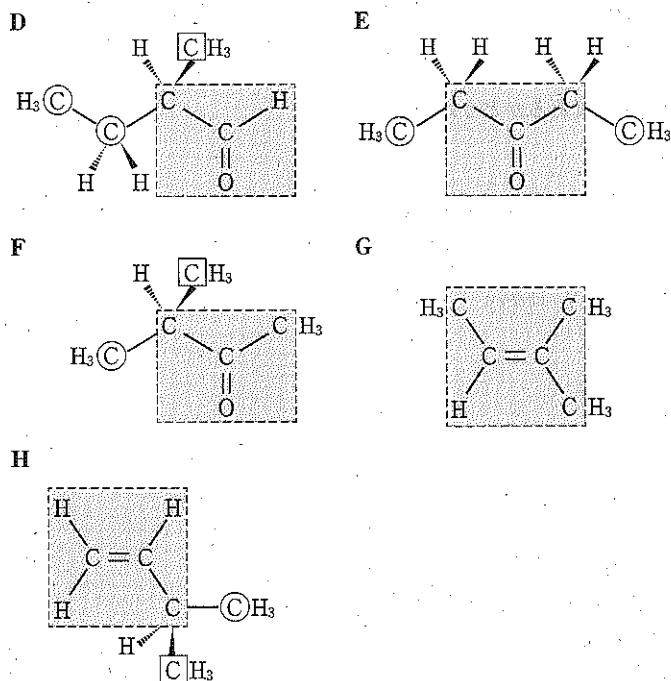


次の図に示すように, エチレンやホルムアルデヒドは, すべての原子が常に同一平面上に存在する。これは, 二重結合が回転できないため, 二重結合を形成している2個の原子とそれらに直接結合している原子は, 常に同一平面上に存在する。



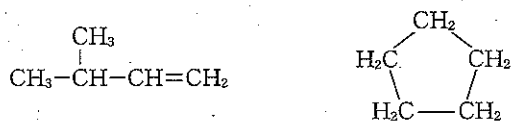
以上を踏まえて, D, E, F, G, Hの構造を記すと, 次の図のようになる。図において, 網掛け部分に含まれる原子は常に同一平面上に存在する。一方, ○で囲んだC原子は, 網掛け部分の平面上

に常に存在するわけではないが、C-C結合は自由に回転できるので、網掛け部分がつくる平面上に置くことができる。また、○で囲んだC原子を網掛け部分がつくる平面上に置くと、□で囲んだC原子はその平面上に置くことができない。

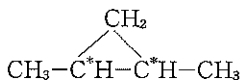


したがって、D、E、F、G、Hのうち、すべてのC原子を同一平面上に置くことができる化合物は、EとGである。

問7 炭化水素Gの分子式は C_5H_{10} である。 C_5H_{10} の構造異性体は、アルケンが5種類、シクロアルカンが5種類の合計10種類である。

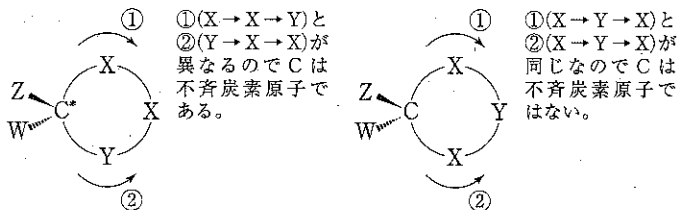


これらのうち、不斉炭素原子をもつものは、1,2-ジメチルシクロプロパンのみである。



1,2-ジメチルシクロプロパン

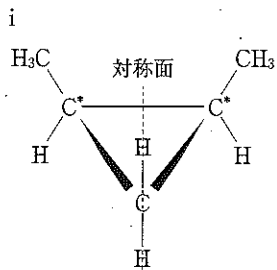
なお、環を構成する炭素原子が不斉炭素原子であるかどうかを判断するには、次のように考えるとよい。



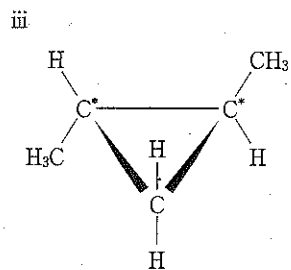
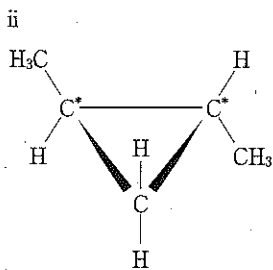
(W~Z は異なる原子または原子団を表す。)

参考

1,2-ジメチルシクロプロパンは不斉炭素原子を2個もち、次の i ~ iii の3種類の立体異性体が存在する。ii と iii は鏡像異性体の関係にある。一方、i は分子内に対称面をもち、実像と鏡像が重なり合うので、鏡像異性体が存在しない。この i のような化合物をメソ体という。



対称面があり、鏡像異性体が存在しない。



ii と iii は互いに鏡像異性体の関係にある。

3 酸化還元反応, ヨウ素滴定

▶解答◀

I	問1	あ	酸化	い	還元	
	問2	(1)	C : +3 → +4			
		(2)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$			
		(3)	2.5 mol			
問3	(a)	SO ₂	(b)	×	(c)	×
II	問4	$\text{O}_3 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{I}_2 + 2\text{KOH}$				
	問5	名称	デンプン		色の変化	(オ)
	問6	2.40 × 10 ⁻³ mol				
	問7	1.20 × 10 ⁻² %				

配点 (25点)

I 問1 2点(完答) 問2 (1) 2点 (2) 3点 (3) 2点 問3 各1点×3
 II 問4 3点 問5 名称 2点 色の変化 2点 問6 3点 問7 3点

出題のねらい

- I 酸化還元反応の基本的な知識を確認する問題である。
- II ヨウ素滴定によるオゾンの定量に関する思考力を試す問題である。

解説

I

問1 **あ** 反応の前後において酸化数が減少する原子を含む物質は, 相手の物質から電子 e⁻ を受け取り, 自身は還元されている。このとき, その物質は相手の物質を酸化しているので, 酸化剤としてはたらいている。

い 反応の前後において酸化数が増加する原子を含む物質は, 相手の物質に e⁻ を与えており, 自身は酸化されている。このとき, その物質は相手の物質を還元しているので, 還元剤としてはたらいている。

問2 (1) (COOH)₂ は e⁻ を放出して CO₂ に変化しているから, 反応の前後で酸化数が増加する原子は C である。(COOH)₂ 中の C 原子の酸化数を x とすると, (COOH)₂ 中の原子の酸化数の総和は

整理

酸化剤と還元剤

酸化剤: 電子を受け取って相手の物質を酸化する物質。自身は還元される。

還元剤: 電子を与えて相手の物質を還元する物質。自身は酸化される。

0だから、

$$\{x + (-2) \times 2 + (+1)\} \times 2 = 0 \quad \text{よって、} x = +3$$

一方、CO₂中のC原子の酸化数をyとすると、CO₂中の原子の酸化数の総和は0だから、

$$y + (-2) \times 2 = 0 \quad \text{よって、} y = +4$$

したがって、C原子の酸化数は、+3から+4に増加している。

(2) ①式の反応においてMnO₄⁻はMn²⁺へ変化しているから、反応の前後で酸化数が変化している原子はMn原子である。MnO₄⁻中のMn原子の酸化数をzとすると、MnO₄⁻中の原子の酸化数の総和は-1だから、

$$z + (-2) \times 4 = -1 \quad \text{よって、} z = +7$$

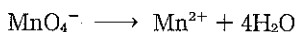
Mn²⁺におけるMn原子の酸化数は+2であるから、Mn原子の酸化数は、+7から+2に減少している。原子の酸化数の変化がわかれば、半反応式(半電池反応式)は整理に記した手順①~④によってつくることができるが、原子の酸化数の変化がわからなくても、半反応式は以下に記した手順(i)~(iv)によってつくることができる。ただし、いずれの手順でも、代表的な酸化剤や還元剤については、反応により何に変化するかを覚えておく必要がある。

MnO₄⁻がMn²⁺に変化するときの半反応式

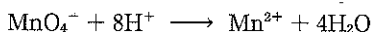
(i) 反応前後の物質の変化を化学式で書く。



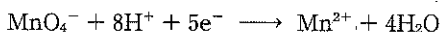
(ii) H₂Oを加えて両辺のO原子の数を合わせる。



(iii) H⁺を加えて両辺のH原子の数を合わせる。



(iv) e⁻を加えて両辺の電荷を合わせる。

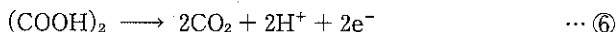


(3) ①式の係数比より、KMnO₄と(COOH)₂は物質量比2:5で過不足なく反応する。KMnO₄ 1.0 molと過不足なく反応する(COOH)₂の物質量をa[mol]とすると、

$$1.0 \text{ mol} : a [\text{mol}] = 2 : 5 \quad \text{よって、} a = 2.5 \text{ mol}$$

別解

MnO₄⁻と(COOH)₂の半反応式は、それぞれ次の⑤式、⑥式で表される。



KMnO₄ 1.0 molと過不足なく反応する(COOH)₂の物質量をa[mol]とすると、MnO₄⁻が受け取るe⁻の物質量と(COOH)₂が放出するe⁻の物質量は等しいから、

$$1.0 \text{ mol} \times 5 = a [\text{mol}] \times 2 \quad \text{よって、} a = 2.5 \text{ mol}$$

問3 (a) 反応式中に単体が含まれているとき、一般に、単体を構成

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。

整理

電子の授受を表すイオン反応式(半電池反応式)のつくり方

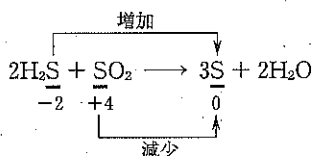
① 酸化剤または還元剤の反応前後の変化を化学式で書く。このとき、酸化数が変化した原子の数を両辺で等しくする。

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e⁻を加える)。

③ 両辺の電荷が等しくなるように、H⁺(酸性条件)またはOH⁻(塩基性条件)を加える。

④ 両辺のH原子とO原子の数を、H₂Oを加えることにより等しくする。

する原子の酸化数は反応の前後で変化するので、その反応は酸化還元反応である。(a)の反応式には単体のSが含まれているので、この反応は酸化還元反応である。反応の前後において、S原子の酸化数の変化は次のとおりである。



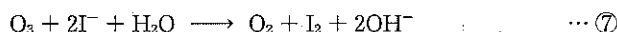
このとき、SO₂中のS原子の酸化数は減少しているから、SO₂は還元されている。

(b) 酸である(COOH)₂と塩基であるNaOHとの中和反応である。反応の前後において、どの原子も酸化数は変化していない。

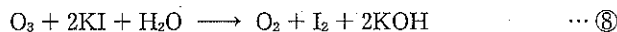
(c) Cr₂O₇²⁻は、塩基性条件下ではCrO₄²⁻に変化する。この反応において、Cr₂O₇²⁻中のCr原子とCrO₄²⁻中のCr原子の酸化数はいずれも+6であり、K、O、H原子の酸化数も変化しておらず、酸化還元反応ではない。

II

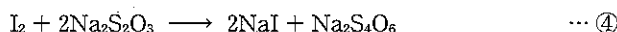
問4 ②式+③式により、e⁻を消去すると、イオン反応式(⑦式)が得られる。



⑦式の両辺に2K⁺を加えると、化学反応式(⑧式)が得られる。



問5 O₃をKI水溶液に通じると、⑧式の反応にしたがってI₂が生じる。O₃はすべて反応しており、このとき生じたI₂の物質量が求まれば、反応したO₃の物質量も求まる。I₂の物質量はNa₂S₂O₃を用いた滴定により求めることができる。I₂を含む水溶液にデンプン水溶液を加えると、ヨウ素デンプン反応により、水溶液は青紫色になる。この水溶液にNa₂S₂O₃水溶液を滴下していき、④式の反応によりI₂がすべて消費されると、ヨウ素デンプン反応による青紫色が消え、水溶液は無色になる。



したがって、水溶液の青紫色が消えて無色になった点を滴定の終点とし、終点までに加えられたNa₂S₂O₃の物質量からI₂の物質量が求まる。

問6 下線部で生じたI₂の物質量をb[mol]とする。メスフラスコ内の水溶液B.200 mLから、ホールピペットを用いて20.0 mLを三角フラスコにはかりとったから、滴定前の三角フラスコ内の水溶液中に含まれるI₂の物質量は、

$$b[\text{mol}] \times \frac{20.0 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = \frac{b}{10.0} [\text{mol}]$$

整理

酸化還元反応式の作り方

酸化剤と還元剤のそれぞれの半電池反応式を加えて、e⁻を消去する。

④式の係数比より、滴定では I_2 と $Na_2S_2O_3$ は物質質量比 1:2 で反応するから、

$$\frac{b}{10.0}[\text{mol}] : 0.200 \text{ mol/L} \times \frac{2.40}{1000} \text{ L} = 1 : 2$$

よって、 $b = 2.40 \times 10^{-3} \text{ mol}$

問7 ③式の係数比より、混合気体 A $4.48 \times 10^2 \text{ L}$ に含まれていた O_3 の物質質量は、下線部で生じた I_2 の物質質量に等しく、 $2.40 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。よって、混合気体 A に含まれる O_3 の割合(体積パーセント)は、

$$\frac{22.4 \text{ L/mol} \times 2.40 \times 10^{-3} \text{ mol}}{4.48 \times 10^2 \text{ L}} \times 100 = 1.20 \times 10^{-2} \%$$

4 反応速度，気相平衡

▶ 解答 ◀

I	問1	(ア)	問2	0.256			
	問3	(1)	$5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{分})$	(2)	$1.1 \times 10^{-2} / \text{分}$		
II	問4	$K_c = \frac{K_p}{RT}$					
	問5	$5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$					
	問6	$3.6 \times 10^5 \text{ Pa}$		問7	(イ)	問8	(ア)

配点 (25点)

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

出題のねらい

- I 反応速度に関する理解度を試す問題である。
- II 化学平衡に関する理解度と思考力を試す問題である。

解説

I

問1 温度が上がると粒子の熱運動が激しくなるから，活性化エネルギーを超えるエネルギーをもつ粒子の割合が増加し，反応速度は大きくなる。よって，一般に，温度が高くなると反応速度定数 k は大きくなる。

問2 ①式の係数比より，1 mol の $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ が反応すると1 mol の CH_3COOH が生じるから， $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ と CH_3COOH のモル濃度の合計は，0.500 mol/L で一定である。よって，60分後の $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の濃度は，

$$0.500 \text{ mol/L} - 0.244 \text{ mol/L} = 0.256 \text{ mol/L}$$

考察

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の初期濃度を C_0 [mol/L] とし，ある時間までに加水分解した $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の濃度を x [mol/L] とすると，反応前後における各物質の濃度は次のようになる。

	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	H_2O	→	CH_3COOH	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
はじめ	C_0	—			0	—	0
変化量	$-x$	—			$+x$	—	$+x$
ある時間	$C_0 - x$	—			x	—	x

(単位: mol/L)

これより、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ と CH_3COOH のモル濃度の合計は、

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] + [\text{CH}_3\text{COOH}] = (C_0 - x)[\text{mol/L}] + x[\text{mol/L}]$$

$$= C_0[\text{mol/L}]$$

よって、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ と CH_3COOH のモル濃度の合計は、常に $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の初期濃度 $C_0[\text{mol/L}]$ で一定になることがわかる。

問3 (1) 時間 t_1 , t_2 ($t_1 < t_2$) のときの $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ を c_1 , c_2 とすると、 t_1 から t_2 の間の平均の反応速度 \bar{v} は次式で表される。

$$\bar{v} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

したがって、0分から20分間の平均の反応速度 \bar{v} は、

$$\bar{v} = -\frac{0.400 \text{ mol/L} - 0.500 \text{ mol/L}}{20 \text{ 分} - 0 \text{ 分}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{分)}$$

(2) t_1 から t_2 の間の $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の平均のモル濃度は $\frac{c_1 + c_2}{2}$ で表される。したがって、0分から20分の間について、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ の平均のモル濃度 $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ は、

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = \frac{0.500 \text{ mol/L} + 0.400 \text{ mol/L}}{2} = 0.450 \text{ mol/L}$$

②式の関係は、平均の反応速度と平均のモル濃度でも成り立つ。

$$\bar{v} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad \dots \text{②'}$$

②'式より、反応速度定数 k は、

$$k = \frac{\bar{v}}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]} = \frac{5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{分)}}{0.450 \text{ mol/L}}$$

$$= 1.11 \times 10^{-2} / \text{分} \doteq 1.1 \times 10^{-2} / \text{分}$$

II

問4 平衡状態における N_2O_4 の物質量を $n_{\text{N}_2\text{O}_4}[\text{mol}]$ 、混合気体の体積を $V[\text{L}]$ とすると、理想気体の状態方程式より、

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} V = n_{\text{N}_2\text{O}_4} RT$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V} \text{ だから、}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{V} RT = [\text{N}_2\text{O}_4] RT \quad \dots \text{⑤}$$

NO_2 についても、同様にして、

$$p_{\text{NO}_2} = [\text{NO}_2] RT \quad \dots \text{⑥}$$

⑤、⑥式を、④式に代入して整理すると、

$$K_p = \frac{([\text{NO}_2] RT)^2}{[\text{N}_2\text{O}_4] RT} = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} RT = K_c RT$$

よって、

$$K_c = \frac{K_p}{RT}$$

整理

反応速度と反応速度式

反応速度と反応物質の濃度の関係を表す式を反応速度式という。A と B から C が生成する反応 $aA + bB \rightarrow cC$ では、一般に反応速度式は次のように表される。

$$v = k[A]^x[B]^y \quad (k: \text{反応速度定数})$$

x , y の値は実験的に決定され、化学反応式の係数とは必ずしも一致しない。

整理

化学平衡(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、温度が一定なら一定の値となる。次に示す圧平衡定数と区別する場合、 K を K_c と書いて、濃度平衡定数とよぶ。

圧平衡定数

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ の気体反応について、平衡時の各気体の分圧 p_A , p_B , p_C , p_D には次の関係が成立する。

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

K_p は圧平衡定数とよばれ、温度が一定なら一定の値となる。

問5 状態Ⅰにおける容器内の全圧は $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、 NO_2 の分圧は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ だから、 N_2O_4 の分圧は、

$$1.00 \times 10^5 \text{ Pa} - 2.0 \times 10^4 \text{ Pa} = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

④式より、

$$K_p = \frac{(2.0 \times 10^4 \text{ Pa})^2}{8.0 \times 10^4 \text{ Pa}} = 5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$$

問6 状態Ⅱにおける N_2O_4 の分圧を $x(\text{Pa})$ とすると、温度が一定のとき K_p は一定だから、④式より、

$$5.0 \times 10^3 \text{ Pa} = \frac{(4.0 \times 10^4 \text{ Pa})^2}{x(\text{Pa})}$$

$$\text{よって、} x = 3.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

したがって、容器内の全圧は、

$$4.0 \times 10^4 \text{ Pa} + 3.2 \times 10^5 \text{ Pa} = 3.6 \times 10^5 \text{ Pa}$$

問7 体積と温度を一定にしたまま Ar を加えても、 N_2O_4 と NO_2 の分圧は変化しないから、平衡は移動しない。すなわち、 NO_2 の分圧は、状態Ⅰの $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ のまま変化しない。

問8 ルシャトリエの原理より、全圧を大きくすると、気体分子の総数が減少する方向に平衡は移動する。したがって、容器内の全圧 P を大きくすると、③式の平衡は左へ移動し、 N_2O_4 の物質量は増加し、 NO_2 の物質量は減少する。混合気体中の各気体の分圧の比は物質量の比に等しいので、 P を大きくすると、 $\frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$ の値は次第に0に近づいていく。これを表すグラフは(ア)である。

考察

グラフの横軸を X 、縦軸を Y とする。

$$X = p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2}$$

$$Y = \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

④式より、 $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{K_p}$ だから、

$$X = p_{\text{N}_2\text{O}_4} + p_{\text{NO}_2} = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{K_p} + p_{\text{NO}_2} \quad \dots \textcircled{7}$$

また、 $K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = p_{\text{NO}_2} \times \frac{p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = p_{\text{NO}_2} \times Y$ だから、

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{K_p}{Y} \quad \dots \textcircled{8}$$

⑧式を⑦式に代入して、整理すると、

$$XY^2 - K_p Y - K_p = 0$$

$X, Y > 0$ より、二次方程式の解の公式を用いて、

$$Y = \frac{K_p + \sqrt{K_p^2 + 4XK_p}}{2X} = \frac{K_p}{2X} + \sqrt{\frac{K_p^2}{4X^2} + \frac{K_p}{X}}$$

したがって、

整理

ルシャトリエの原理(平衡移動の原理)

一般に、平衡状態にある反応系に対して、平衡状態を決定する条件の一つを変化させると、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。

$X \rightarrow 0$ のとき $Y \rightarrow \infty$

$X \rightarrow \infty$ のとき $Y \rightarrow 0$

なお、状態 I では、

$X = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, $Y = 0.25$

状態 II では、

$X = 3.6 \times 10^5 \text{ Pa}$, $Y = 0.125$