

| | | | |
|------|--|------|--|
| クラス | | 受験番号 | |
| 出席番号 | | 氏名 | |

2018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

【2018年10月実施】

| | |
|-------------|-----|
| ● 数 学 | 1 |
| ● 理 科 | |
| 物理基礎 | 48 |
| 化学基礎 | 54 |
| 生物基礎 | 60 |
| 地学基礎 | 66 |
| 物 理 | 75 |
| 化 学 | 91 |
| 生 物 | 108 |
| 地 学 | 123 |

※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



1861230119501040

化学

1 無機化学総合

▶ 解答 ◀

| | | | | | | | | | | | |
|----|---|--------|-----|-----|----|---------|-----|-----|-------|--|--|
| 問1 | あ | (エ) | い | (ア) | 問2 | -172 kJ | | | | | |
| 問3 | $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \longrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ | | | | | 問4 | (ア) | (カ) | | | |
| 問5 | $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ | | | | | | | | | | |
| 問6 | (1) | 3.0 時間 | (2) | 23 | 問7 | (1) | (ア) | (2) | 7.1 g | | |

▶ 配点 ◀ (27点)

問1 各2点×2 問2 3点 問3 3点 問4 各2点×2(順不同)

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

出題のねらい

鉄およびアルミニウムの製錬を題材として、金属の単体や化合物、金属イオンの性質に関する知識を確認するとともに、熱化学、電気分解に関する理解を試す総合問題である。

▶ 解説 ◀

問1 あ：ステンレス鋼は、鉄を主成分として、クロムやニッケルなどを含む合金である。い：ジュラルミンは、アルミニウムを主成分として、銅やマグネシウムなどを含む合金である。

問2 $\text{C}(\text{固}) + \text{O}_2(\text{気}) = \text{CO}_2(\text{気}) + 394 \text{ kJ} \quad \dots \textcircled{1}$

$\text{C}(\text{固}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) = \text{CO}(\text{気}) + 111 \text{ kJ} \quad \dots \textcircled{2}$

$\text{C}(\text{固}) + \text{CO}_2(\text{気}) = 2\text{CO}(\text{気}) + Q[\text{kJ}] \quad \dots \textcircled{3}$

③式 = ②式×2 - ①式だから、

$$Q = 111 \text{ kJ} \times 2 - 394 \text{ kJ} = -172 \text{ kJ}$$

別解

③式について、

反応熱 = (生成物の生成熱の総和) - (反応物の生成熱の総和)
の関係を用いて、

$$Q = 111 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol} - 394 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} = -172 \text{ kJ}$$

問3 溶鉱炉内で Fe_2O_3 は CO により還元されて Fe になる。このとき起こる反応は、次のように表される。



なお、以下に示したように、溶鉱炉の上部から下部にかけて、 Fe_2O_3 は CO により徐々に還元されて Fe になる。

整理

主な合金

青銅(ブロンズ) $\text{Cu} + \text{Sn}, \text{Zn}$ など

黄銅(真鍮) $\text{Cu} + \text{Zn}$

白銅 $\text{Cu} + \text{Ni}$

ステンレス鋼 $\text{Fe} + \text{Cr}, \text{Ni}$ など

無鉛はんだ $\text{Sn} + \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Ni}$ など

ジュラルミン $\text{Al} + \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Mn}$ など

ニクロム $\text{Ni} + \text{Cr}, \text{Fe}$ など

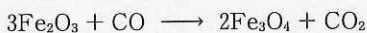
公式

反応熱と生成熱の関係

反応熱 = (生成物の生成熱の総和)

- (反応物の生成熱の総和)

ただし、最も安定な単体の生成熱を 0 とする。



問4 (ア) 正しい。H₂よりイオン化傾向の大きいFeに希塩酸を加えると、H₂が発生するとともにFe²⁺が生成するため、水溶液は淡緑色になる。



(これをしばらく放置すると、溶存酸素によってFe²⁺は酸化されてFe³⁺となるため、水溶液は次第に黄～黄褐色になる。)

(イ) 誤り。Feは濃硝酸中で表面に緻密な酸化被膜を形成して、これが内部を保護するため濃硝酸に溶けない。この状態を不動態という。

(ウ) 誤り。Fe³⁺を含む水溶液にシアン化カリウムKCN水溶液を加えても血赤色にならない。Fe³⁺を含む水溶液にチオシアン酸カリウムKSCN水溶液を加えると血赤色になる。

(エ) 誤り。Fe³⁺を含む水溶液にヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムK₃[Fe(CN)₆]水溶液を加えても、濃青色沈殿は生成しない(褐色の水溶液になる)。Fe³⁺を含む水溶液にヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウムK₄[Fe(CN)₆]水溶液を加えると濃青色沈殿が生成する。

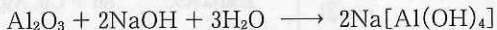
(オ) 誤り。Fe²⁺を含む水溶液に塩酸酸性下で硫化水素H₂Sを通じても、沈殿は生成しない。ただし、中性～塩基性下でH₂Sを通じると、硫化鉄(Ⅱ)FeSの黒色沈殿が生成する。

(カ) 正しい。Fe³⁺を含む水溶液にアンモニア水を加えるとFe(OH)₃の赤褐色沈殿が生成する。

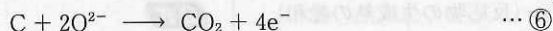
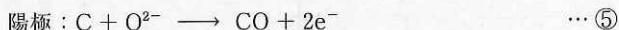
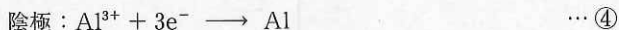


この沈殿にさらにアンモニア水を加えても沈殿は溶解しない。

問5 酸化アルミニウムAl₂O₃は両性酸化物であり、これに強塩基であるNaOH水溶液を加えると、次式のように反応して溶解する。



問6 アルミナの熔融塩電解において、各電極で起こる変化は次のとおりである。



(1) ④式の係数比より、流れた電子の物質量は、

$$\frac{3.00 \times 10^3 \text{ g}}{27 \text{ g/mol}} \times 3 = \frac{1.00}{3} \times 10^3 \text{ mol}$$

電気分解に要した時間を t 時間とすると、

$$\frac{3.00 \times 10^3 \text{ A} \times t \times 60^2 \text{ 秒}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = \frac{1.00}{3} \times 10^3 \text{ mol}$$

よって、 $t = 2.97 \div 3.0$ (時間)

整理

不動態

Al, Fe, Niに濃硝酸を加えると、表面に緻密な酸化物の被膜が形成されて、内部が保護されるので溶けなくなる。この状態を不動態という。

整理

Fe²⁺, Fe³⁺の検出反応

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

(2) 混合気体 X 中の CO の物質量を x [mol], CO_2 の物質量を y [mol] とすると, ⑤, ⑥ 式の係数比より, 流れた電子の物質量について,

$$2x + 4y = \frac{1.00}{3} \times 10^3 \text{ mol} \quad \dots \text{⑦}$$

また, 消費された炭素の物質量について,

$$x + y = \frac{1.92 \times 10^3 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} = 0.16 \times 10^3 \text{ mol} \quad \dots \text{⑧}$$

⑦, ⑧ 式より, $x = \frac{460}{3} \text{ mol}$, $y = \frac{20}{3} \text{ mol}$

よって, $\text{CO} : \text{CO}_2 = 460 : 20 = 23 : 1$

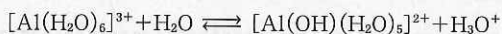
電気分解(溶融塩電解)によって主に CO が発生するが, 発生した CO は空気中の O_2 と反応するため, 実際に排気される混合気体は CO_2 の割合が大きくなる。

問 7 (1) 強酸と強塩基からなる正塩 K_2SO_4 の水溶液は中性であり, 強酸と弱塩基からなる正塩 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の水溶液は酸性である。

ミョウバンは K_2SO_4 と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ からなる複塩だから, その水溶液は, K_2SO_4 と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の混合水溶液と同じく酸性を示す。

<参考>

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の水溶液中では, 次の反応が起こるため, 酸性を示す。



(2) 濃縮前の水溶液中に含まれる SO_4^{2-} の物質量は,

$$\frac{3.42 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} \times 3 + \frac{1.74 \text{ g}}{174 \text{ g/mol}} = 0.0400 \text{ mol}$$

このうち, 濃縮後のミョウバンの結晶 w [g] 中に含まれる SO_4^{2-}

の物質量は $\frac{w \text{ [g]}}{474 \text{ g/mol}} \times 2$ であり, 残りはすべて BaSO_4 の沈殿

2.33 g 中に含まれるので,

$$\frac{w \text{ [g]}}{474 \text{ g/mol}} \times 2 + \frac{2.33 \text{ g}}{233 \text{ g/mol}} = 0.0400 \text{ mol}$$

よって, $w = 7.11 \div 7.1 \text{ g}$

整理

塩の水溶液

一般に, 塩の水溶液の性質は次のように判断できる。

強酸と強塩基からなる正塩……中性

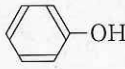
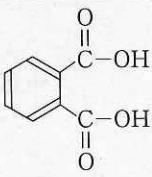
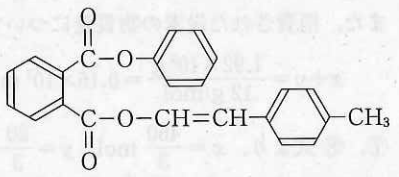
強酸と強塩基からなる酸性塩……酸性

弱酸と強塩基からなる塩……塩基性

強酸と弱塩基からなる塩……酸性

2 芳香族化合物, 天然有機化合物

▶ 解答 ◀

| | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|-------|---|--------|-----|---|----|--|--|----|-----|--|
| I | 問1 | E | アニリン | | F | 無水フタル酸 | | 問2 | ジアゾ化 | 問3 | 4種類 | |
| | 問4 | B |  | | C |  | | 問5 |  | | | |
| | 問6 | B | (イ) | C | (ウ) | | | | | | | |
| II | 問7 | アミラーゼ | | | 問8 | (イ) | 問9 | $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ | | | | |
| | 問10 | (ウ) | 問11 | 191 mg | | | | | | | | |

▶ 配点 ◀ (30点)

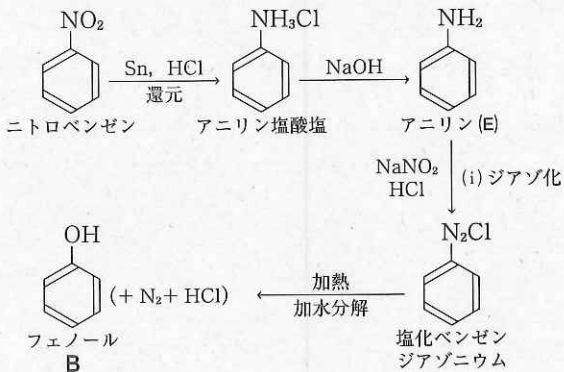
- I 問1 各2点×2 問2 2点 問3 2点 問4 各2点×2 問5 3点
 問6 各2点×2
 II 問7 2点 問8 2点 問9 2点 問10 2点 問11 3点

出題のねらい

- I 芳香族化合物の製法・性質に関する知識の確認と, エステルの構造決定について思考力を試す問題である。
 II 糖類と油脂に関する知識を確認する問題である。

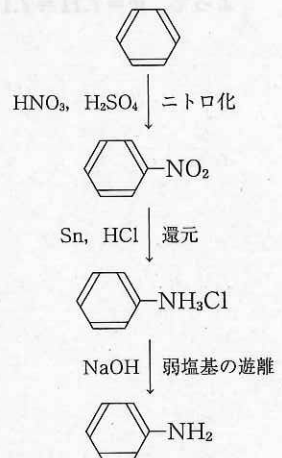
▶ 解説 ◀

I
 問1~5 [Bについて] Bは次のように合成される。したがって, Bはフェノールである。

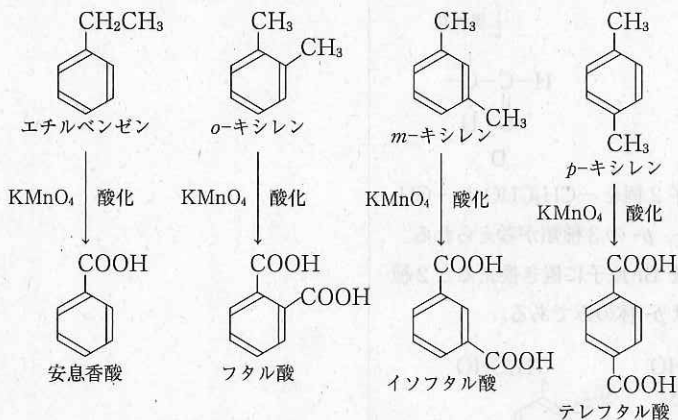


整理

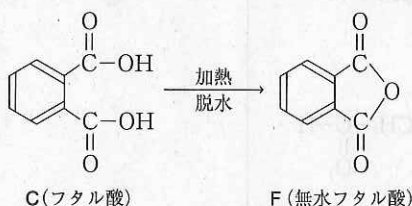
アニリンの製法



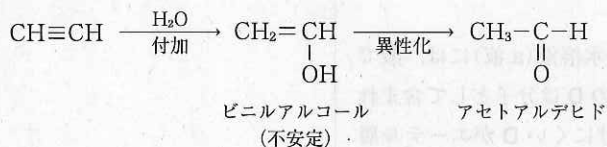
[Cについて] 分子式 C_8H_{10} の芳香族化合物には、ベンゼンの一置換体が1種類、二置換体が3種類、合計4種類の異性体が存在する。これらとその酸化生成物は次のようになる。



上記の4種類のカルボン酸のうち、加熱により分子内で脱水するのは2つのカルボキシ基が近い位置にあるフタル酸である。したがって、Cはフタル酸、Fは無水フタル酸である。



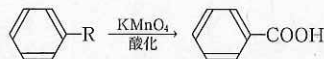
[Dについて] ここのまでの結果から、Aは、C(フタル酸)とB(フェノール)および分子式 $C_9H_{10}O$ のベンゼン二置換体Dが縮合してできたジエステルと考えられる。よって、Dはヒドロキシ基 $-OH$ をもつアルコールかフェノール類のはずである。一方、Dはフェーリング液を還元するので、アルデヒド基 $-CHO$ をもつアルデヒドである。しかし、D1分子にはO原子が1個しかないの、 $-OH$ と $-CHO$ の両方をもつことはない。そこで、Aを加水分解した直後、 $C=C$ 結合に直接 $-OH$ が結合したアルコールD'が生じたが、この構造は不安定なため、すぐに変化(異性化)して安定なアルデヒドDになったと考えられる。この変化は、アセチレンに水を付加させたときに生じるビニルアルコールがアセトアルデヒドに変化するのと同様である。



整理

ベンゼン環の側鎖の酸化

ベンゼン環に結合している炭化水素基は、過マンガン酸カリウムで酸化するとカルボキシ基になる。



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を加えて加熱すると、銀 Ag が析出する。

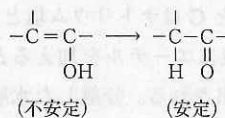
② フェーリング液の還元

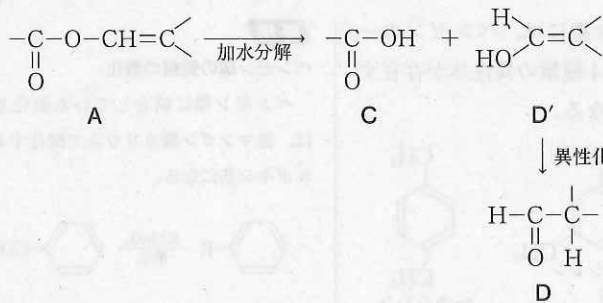
フェーリング液を加えて加熱すると、酸化銅(Ⅰ) Cu_2O の赤色沈殿が生成する。

整理

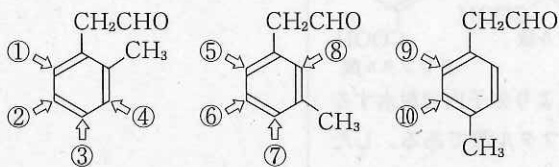
エノールの異性化

炭素-炭素二重結合の炭素原子に $-OH$ が結合している構造(エノール)は不安定であり、 $-C=O$ をもつ安定な構造に変化する。



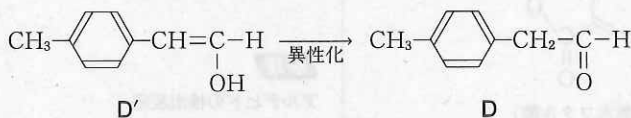


分子式より、Dはベンゼン環のH原子2個を $-\text{CH}_2\text{CHO}$ と $-\text{CH}_3$ の二つの基に置換した化合物で、*o*-, *m*-, *p*-の3種類が考えられる。これらのうちベンゼン環のH原子1個をBr原子に置き換えると2種類の化合物(次の⑨, ⑩)が得られるのは*p*-体のみである。

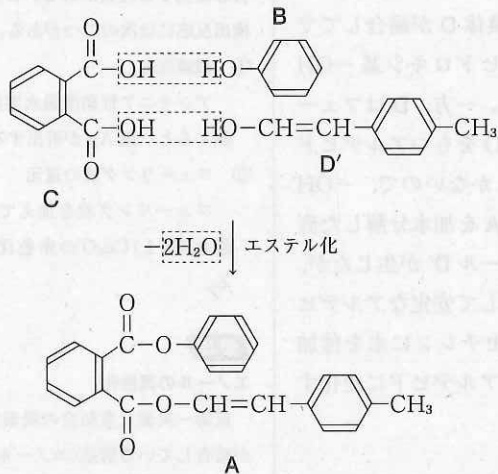


(↑はBr原子がH原子と置き換わる位置を表す)

よって、D'とDの構造は次のように決まる。

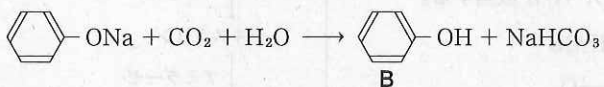


以上より、Aの構造は次のように決まる。

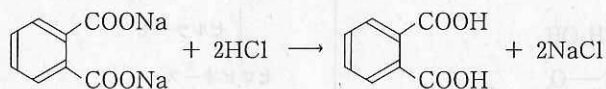


問6 AをNaOH水溶液でけん化した後の水溶液(a液)には、酸であるBとCはナトリウム塩として、中性のDは分子として含まれる。a液にエーテルを加えると、水に溶けにくいDがエーテル層Iに抽出される。分離した水層IにはBとCのナトリウム塩が含まれており、これに CO_2 を吹き込むと、Bのナトリウム塩が反応

して、炭酸 H_2CO_3 より弱い酸である **B**(フェノール)が遊離する(このとき炭酸よりも強い酸であるカルボン酸 **C** のナトリウム塩は反応しない)。これにエーテルを加えると、水に溶けにくい **B** がエーテル層 II に抽出される。

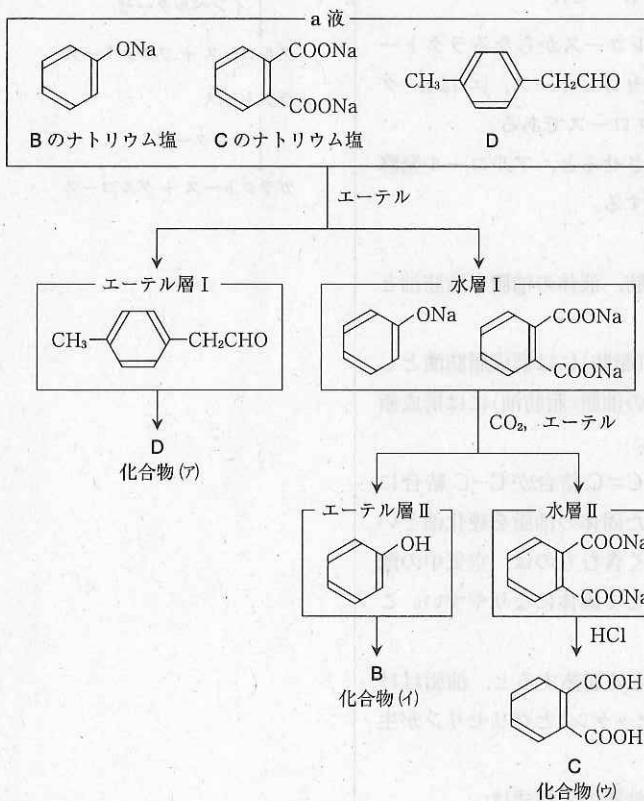


分離した水層 II には **C** のナトリウム塩が含まれており、これに強酸の水溶液である塩酸を加えると、**C** のナトリウム塩が反応して **C**(フタル酸)が遊離する。**C** は水に溶けにくいいため、固体となって析出する。



よって、化合物 **B** に該当するものは化合物 (イ)、化合物 **C** に該当するものは化合物 (ウ) である。

今回の操作をまとめると、次のとおりである。



整理

酸の強弱

一般に、硫酸、塩化水素 > スルホン酸 >
カルボン酸 > 炭酸 > フェノール

整理

弱酸、弱塩基の遊離

弱酸と強塩基からなる塩 + 強酸

→ 強酸と強塩基からなる塩 + 弱酸

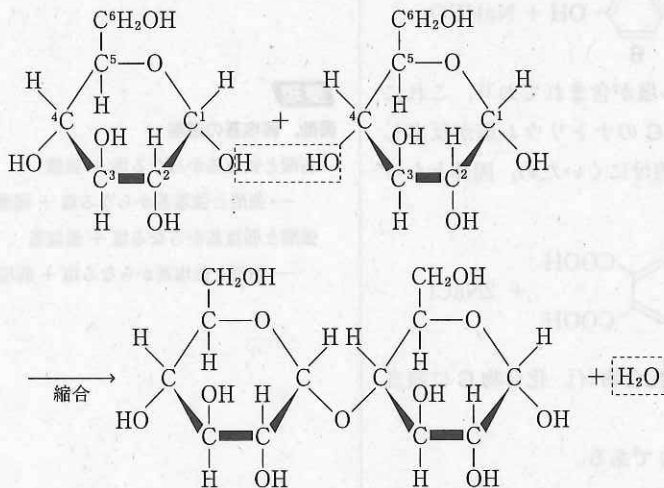
強酸と弱塩基からなる塩 + 強塩基

→ 強酸と強塩基からなる塩 + 弱塩基

II

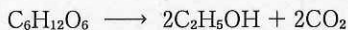
問7 デンプンを二糖であるマルトースに加水分解する酵素は、アミラーゼである。

問8 マルトースは、 α -グルコースの1位の-OHとグルコースの4位の-OHで縮合してできた二糖だから、(イ)が該当する。



なお、(ア)は β -ガラクトースと α -グルコースからなるラクトース、(ウ)は β -グルコース2分子からなるセロビオース、(エ)は α -グルコースと β -フルクトースからなるスクロースである。

問9 グルコースに酵素群チマーゼを作用させると、アルコール発酵により、エタノールと二酸化炭素が生成する。



問10 (ア) 正しい。常温で固体の油脂を脂肪、液体の油脂を脂肪油という。

(イ) 正しい。一般に、常温で固体の油脂(脂肪)には構成脂肪酸として飽和脂肪酸が多く含まれ、常温で液体の油脂(脂肪油)には構成脂肪酸として不飽和脂肪酸が多く含まれる。

(ウ) 誤り。脂肪油に H_2 を付加すると、 $C=C$ 結合が $C-C$ 結合になり、固体になる。このようにしてできた固体の油脂を硬化油という。また、脂肪油のうち $C=C$ 結合を多く含むものは、空気中の酸素により酸化されて、分子どうしが重合して固体になりやすい。このような脂肪油を乾性油という。

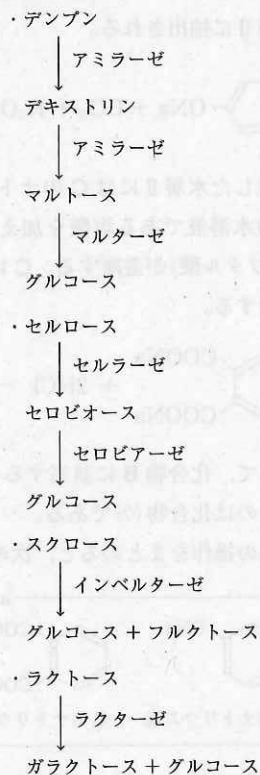
(エ) 正しい。油脂に $NaOH$ 水溶液を加えて加熱すると、油脂はけん化され、高級脂肪酸のナトリウム塩(セッケン)とグリセリンが生成する。

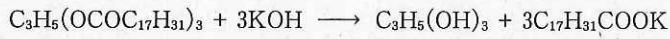
問11 リノール酸のみを構成脂肪酸とする油脂の示性式は、

$C_3H_5(OCOC_{17}H_{31})_3$ (分子量 878)となる。これを KOH 水溶液でけん化したときの反応は、次のように表され、油脂1 molのけん化に要する KOH (式量 56)の物質量は3 molである。

整理

糖と加水分解酵素





したがって、この油脂 1g をけん化するのに必要な KOH の質量は、

$$\frac{1\text{g}}{878\text{g/mol}} \times 3 \times 56 \times 10^3\text{mg/mol} = 191.3 \div 191\text{mg}$$

3 気体

▶ 解答 ◀

| | | | | | |
|----|-----------------------------------|-----|----|----|-----------|
| 問1 | (工) | | | | |
| 問2 | | | | | |
| 問3 | 気 体 の 圧 力 を 大 気 圧 と 一 致 さ せ る | | | | |
| 問4 | 9.96×10 ⁴ Pa | 問5 | 53 | | |
| 問6 | (1) C ₃ H ₈ | (2) | 2 | 問7 | 1.1×10 cm |

▶ 配点 ◀ (20点)

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

出題のねらい

気体に関する知識の確認と、気体の法則および飽和蒸気圧について理解度を試す問題である。

解説

問1 一定温度のもとで、一定量の気体の体積は圧力に反比例する。

この関係は1662年にイギリスのボイルによって発見され、ボイルの法則とよばれる。

問2 一定圧力のもとで、一定量の気体の体積は絶対温度に比例する(シャルルの法則)。よって、一定量の気体を圧力 P_1 [Pa] に保ちながら温度を変化させたとき、気体の体積 V [L] と絶対温度 T [K] の関係を表すグラフは、破線のような原点を通る直線となる。

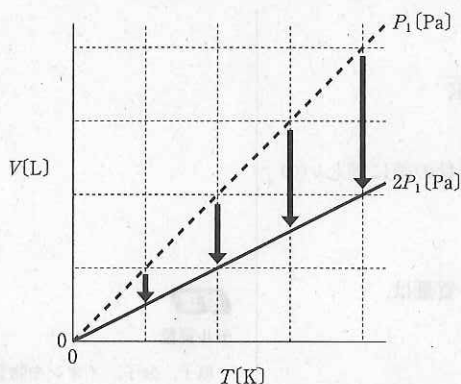
気体の物質量は変えず、ある温度において圧力を P_1 [Pa] の2倍 ($2P_1$ [Pa]) にすると、ボイルの法則より、体積は $\frac{1}{2}$ になる。したがって、このときの気体の体積 V [L] と絶対温度 T [K] の関係を表すグラフは、次の実線のようになる。

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。

$$PV = k (k \text{ は定数})$$



なお、 $PV = nRT$ より、 $V = \frac{nR}{P}T$ となるので、縦軸に $V[\text{L}]$ 、横軸に $T[\text{K}]$ をとったグラフは傾きが $\frac{nR}{P}$ の原点を通る直線となる。よって、 P が 2 倍になると直線の傾きが $\frac{1}{2}$ になることから、グラフを描くこともできる。

問3 図2のようにメスシリンダーの内側と外側の水面の高さに差があるとき、メスシリンダー内の気体の圧力を求めるには、水柱の圧力を考慮する必要がある。しかし、図3のようにメスシリンダーを下げて内側と外側の水面の高さをなくして、メスシリンダー内の気体の圧力を大気圧と一致させると、水柱の圧力を考慮する必要はなく、「大気圧 = メスシリンダー内の気体の圧力」となるため、メスシリンダー内の気体の圧力を容易に知ることができる。

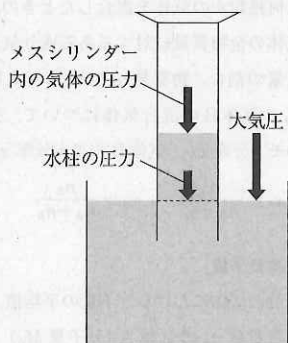


図2

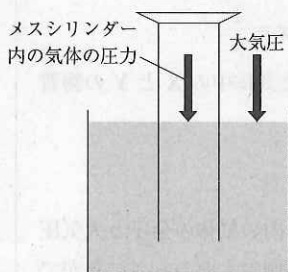


図3

問4 操作3終了時のメスシリンダー内の 225.0 mL の気体の全圧は、大気圧と等しく $1.032 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。このときのメスシリンダー内の気体は、ガスボンベから導入された気体 X、Y および水蒸気の混合気体である。水は気液平衡の状態なので、メスシリンダー内の水蒸気の分圧は、 27°C における水の飽和蒸気圧 $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。したがって、メスシリンダー内の気体 X と気体 Y の分圧の和は、

$$1.032 \times 10^5 \text{ Pa} - 3.6 \times 10^3 \text{ Pa} = 9.96 \times 10^4 \text{ Pa}$$

問5 ガスボンベから放出された気体(気体 X と気体 Y の混合気体)

整理

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT$$

P : 圧力, V : 体積, n : 物質質量

T : 絶対温度, R : 気体定数

整理

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。

全圧

混合気体全体が示す圧力。

ドルトンの分圧の法則

全圧 = 分圧の総和

整理

飽和蒸気圧

ある物質の液体と気体が共存して気液平衡の状態にあるときの圧力。

飽和蒸気圧は、温度だけで決まり、共存する液体や気体の量によらない。

の総物質量は、 $PV = nRT$ より、

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{9.96 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.225 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}} \\ = 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、その質量は、操作前後のガスボンベの質量の差に等しいので、

$$182.88 \text{ g} - 182.40 \text{ g} = 0.48 \text{ g}$$

よって、ガスボンベから放出された気体のモル質量は、

$$\frac{0.48 \text{ g}}{9.0 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \frac{160}{3} = 53.3 \div 53 \text{ g/mol}$$

したがって、ガスボンベから放出された気体の平均分子量は 53 である。

問 6 (1) 気体 X はアルカンであり、その分子式を C_nH_{2n+2} (分子量 $14n+2.0$) とすると、気体 Y は X よりも炭素数が 1 多いアルカンだから、その分子式は $C_{n+1}H_{2n+4}$ (分子量 $14n+16$) と表される。問 5 より、X と Y の平均分子量は 53.3 だから、X の分子量は 53.3 より小さく、Y の分子量は 53.3 より大きい。

$$14n+2.0 < 53.3 < 14n+16$$

これを満たす自然数は $n=3$ であり、X は C_3H_8 (分子量 44)、Y は C_4H_{10} (分子量 58) と決まる。

(2) ガスボンベから放出された気体中の X (C_3H_8) のモル分率を x ($0 < x < 1$) とすると、Y (C_4H_{10}) のモル分率は $1-x$ となる。問 5 より、X と Y の平均分子量は $\frac{160}{3}$ だから、

$$44x + 58(1-x) = \frac{160}{3} \quad \text{よって、} x = \frac{1}{3}$$

したがって、ガスボンベから放出された気体中の X と Y の物質質量比は、モル分率の比に等しいので、

$$X : Y = \frac{1}{3} : \left(1 - \frac{1}{3}\right) = 1 : 2$$

問 7 問 3 に記したように、メスシリンダー内の気体の全圧と大気圧の差によって、メスシリンダーの内側と外側の水面の高さに差ができる。操作 2 終了時 (図 2) のメスシリンダー内の気体 X と気体 Y の分圧の和を P_a [Pa] とすると、ボイルの法則より、

$$P_a \text{ [Pa]} \times 227.5 \text{ mL} = 9.96 \times 10^4 \text{ Pa} \times 225.0 \text{ mL}$$

$$\text{よって、} P_a = 9.85 \times 10^4 \text{ Pa}$$

また、水は気液平衡の状態なので、メスシリンダー内の水蒸気のみ分圧は 27°C における水の飽和蒸気圧 $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。よって、メスシリンダー内の気体の全圧は、

$$9.85 \times 10^4 \text{ Pa} + 3.6 \times 10^3 \text{ Pa} = 1.021 \times 10^5 \text{ Pa}$$

メスシリンダー内の気体の全圧と大気圧の差は、

$$1.032 \times 10^5 \text{ Pa} - 1.021 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.1 \times 10^3 \text{ Pa}$$

整理

モル質量

原子、分子、イオンや物質 1 mol 当たりの質量をモル質量という。モル質量は原子量、分子量、式量に単位 g/mol をつけた量になる。

$$\text{物質量 [mol]} = \frac{\text{質量 [g]}}{\text{モル質量 [g/mol]}}$$

整理

アルカン

鎖式飽和炭化水素。一般式 C_nH_{2n+2} で表される。

整理

モル分率

何種類かの気体を混合したときの、混合気体の全物質量に対するある成分気体の物質量の割合。物質量 n_A の気体 A と物質量 n_B の気体 B の混合気体について、気体 A のモル分率 x_A 、気体 B のモル分率 x_B は、

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

平均分子量

混合気体における分子量の平均値。

物質量 n_A の気体 A (分子量 M_A) と物質量 n_B の気体 B (分子量 M_B) の混合気体の平均分子量 M は、

$$M = M_A \times \frac{n_A}{n_A + n_B} + M_B \times \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

気体 A のモル分率を x_A 、気体 B のモル分率を x_B とすると、

$$M = M_A \times x_A + M_B \times x_B$$

これが水柱の圧力に相当し、1 cm の高さの水柱がその底面におよぼす圧力は 98 Pa だから、メスシリンダーの内側と外側の水面の高さの差 h [cm] は、

$$h = 1 \text{ cm} \times \frac{1.1 \times 10^3 \text{ Pa}}{98 \text{ Pa}} = 11.2 \text{ cm} \approx 1.1 \times 10 \text{ cm}$$

4 電離平衡

▶ 解答 ◀

| | | | | | | | | |
|----|----|---|-----------------|----------------------|-----------------|-----|-----------------------|-------|
| I | 問1 | あ | $\frac{n_1}{V}$ | い | $\frac{n_2}{V}$ | う | $\frac{n_1}{n_2} K_a$ | |
| | 問2 | $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ | | | | | | |
| | 問3 | (1) | 4.7 | (2) | 4.2 | (3) | 0.8 | (4) |
| II | 問4 | (1) | お | 5.0×10^{-6} | か | 2.0 | (2) | 17 mL |

▶ 配点 ◀ (23点)

- I 問1 あ 1点 い 1点 う 2点 問2 2点
 問3 (1) 2点 (2) 3点 (3) 3点 (4) 2点
 II 問4 (1) 各2点×2 (2) 3点

出題のねらい

- I 酢酸の緩衝液を題材にして、電離平衡に関する理解度を試す問題である。
 II リン酸の緩衝液を題材にして、電離平衡に関する思考力を試す問題である。

▶ 解説 ◀

I

問1 CH_3COOH と CH_3COONa を含む混合水溶液(緩衝液)中で、 CH_3COONa は完全に電離して CH_3COO^- を生じ、この CH_3COO^- の影響により、 CH_3COOH はほとんど電離しない。よって、本題の混合水溶液(緩衝液) $V[\text{L}]$ 中には $n_1[\text{mol}]$ の CH_3COOH と $n_2[\text{mol}]$ の CH_3COO^- が含まれると考えてよい。したがって、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n_1}{V} [\text{mol/L}], \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{n_2}{V} [\text{mol/L}]$$

また、酢酸の電離定数 K_a より、

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times K_a = \frac{\frac{n_1}{V}}{\frac{n_2}{V}} \times K_a = \frac{n_1}{n_2} K_a [\text{mol/L}]$$

問2 CH_3COOH と CH_3COONa の混合水溶液(緩衝液)に少量の塩基を加えると、塩基から生じる OH^- は次のように反応するため、水溶液中の $[\text{OH}^-]$ の増加は抑えられ、pH はほとんど変化しない。



問3 (1) 水溶液 A は緩衝液であり、その体積は $(20 \text{ mL} + 20 \text{ mL}) = 40 \text{ mL}$ である。水溶液 A 40 mL 中に含まれる CH_3COOH の物質量 $n_1[\text{mol}]$ および CH_3COO^- の物質量 $n_2[\text{mol}]$ は、

$$n_1 = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

整理

緩衝液

少量の酸や塩基を加えても pH がわずかに変化しない溶液。一般に、弱酸とその塩(または弱塩基とその塩)の混合溶液は緩衝液になる。

整理

緩衝作用

弱酸 HA とその塩 NaA の混合水溶液。

酸を加えたときには、



塩基を加えたときには、



の反応が起こるため pH の変化は非常に小さい。

$$n_2 = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって,

$$[\text{H}^+] = \frac{n_1}{n_2} K_a = \frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}} \times 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$= 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-5}) = 5 - \log_{10} 2 = 5 - 0.30 = 4.7$$

(2) 加えた HCl の物質量は,

$$1.0 \text{ mol/L} \times \frac{1.0}{1000} \text{ L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

この HCl から生じる H^+ の物質量は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であり、この H^+ は次のように反応する。

| | | | |
|-----|---|------|------|
| | $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ | | |
| 反応前 | 2.0 | 1.0 | 2.0 |
| 変化量 | -1.0 | -1.0 | +1.0 |
| 反応後 | 1.0 | 0 | 3.0 |

(単位: $\times 10^{-3} \text{ mol}$)

反応後の水溶液も緩衝液であり、含まれる CH_3COOH の物質量 $n_1[\text{mol}]$ および CH_3COO^- の物質量 $n_2[\text{mol}]$ は,

$$n_1 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_2 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって,

$$[\text{H}^+] = \frac{n_1}{n_2} K_a = \frac{3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}} \times 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$= 6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(6.0 \times 10^{-5}) = 5 - \log_{10} 6$$

$$= 5 - (\log_{10} 2 + \log_{10} 3)$$

$$= 5 - (0.30 + 0.48) = 4.22 \approx 4.2$$

(3) 加えた HCl の物質量は,

$$1.0 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

この HCl から生じる H^+ の物質量は $10 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であり、この H^+ は次のように反応する。

| | | | |
|-----|---|------|------|
| | $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ | | |
| 反応前 | 2.0 | 10 | 2.0 |
| 変化量 | -2.0 | -2.0 | +2.0 |
| 反応後 | 0 | 8.0 | 4.0 |

(単位: $\times 10^{-3} \text{ mol}$)

反応後の水溶液は緩衝液ではなく、未反応の H^+ (HCl) を含む強酸性の水溶液である。そのため、この水溶液中に含まれる CH_3COOH はほとんど電離しておらず、 CH_3COOH の電離によって生じる H^+ は無視できる。よって、水溶液中に含まれる H^+ の物

整理

pH (水素イオン指数)

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

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

$$\text{pH} = n - b \log_{10} a$$

質量は 8.0×10^{-3} mol であり、水溶液の体積が (40 mL + 10 mL =) 50 mL であることに注意して、

$$[\text{H}^+] = \frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{50}{1000} \text{ L}} = 0.16 \text{ mol/L} (= 2^4 \times 10^{-2} \text{ mol/L})$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2^4 \times 10^{-2}) = 2 - 4 \log_{10} 2 = 2 - 4 \times 0.30 = 0.8$$

(4) 水溶液 A に少量の純水を加えても、 CH_3COOH および CH_3COO^- の (濃度は小さくなるが) 物質量はほとんど変化しない。よって、(1) と同じ、 $[\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L、 $\text{pH} = 4.7$ である。

II

問 4 (1) 水溶液 B の $\text{pH} = 7.30$ ($[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-8}$ mol/L) より、B 中に存在する H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} のモル濃度の比は、次のように決定できる。

電離定数 K_1 より、

$$\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} = \frac{5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 5.0 \times 10^{-6}$$

$$\text{よって、} [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \times 5.0 \times 10^{-6}$$

電離定数 K_2 より、

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}}{5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}} = 2.0$$

$$\text{よって、} [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \times 2.0$$

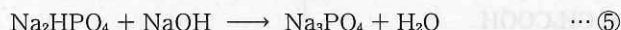
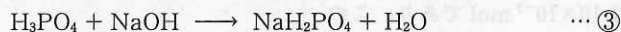
電離定数 K_3 より、

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_3}{[\text{H}^+]} = \frac{5.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}}{5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{よって、} [\text{PO}_4^{3-}] &= [\text{HPO}_4^{2-}] \times 1.0 \times 10^{-5} \\ &= [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \times 2.0 \times 1.0 \times 10^{-5} \\ &= [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \times 2.0 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{以上より、} [\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{H}_2\text{PO}_4^-] : [\text{HPO}_4^{2-}] : [\text{PO}_4^{3-}] \\ = 5.0 \times 10^{-6} : 1 : 2.0 : 2.0 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

(2) H_3PO_4 は 3 価の酸であり、 NaOH 水溶液を加えていくと、次のように 3 段階で中和反応が起こる。



(1) より、水溶液 B ($\text{pH} = 7.30$) は、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ と $[\text{HPO}_4^{2-}]$ に比べて $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ と $[\text{PO}_4^{3-}]$ は極めて小さいので、④ 式の反応が完了する手前の水溶液 (緩衝液) であり、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] : [\text{HPO}_4^{2-}] = 1 : 2.0$ だから、④ 式の反応は H_2PO_4^- の $\frac{2}{3}$ が中和されて HPO_4^{2-} に変化するところまで起こっていることがわかる。

0.10 mol/L の H_3PO_4 水溶液 20 mL に 0.20 mol/L の NaOH 水溶液を加えていくとき、10 mL 加えたところで③ 式の反応は完了し、さらに 10 mL 加えると④ 式の反応は完了する。よって、求め

る NaOH 水溶液の体積 v [mL] は,

$$v = 10 \text{ mL} + 10 \text{ mL} \times \frac{2}{3} = 16.6 \text{ mL} \doteq 17 \text{ mL}$$

別解

水溶液中に存在する P 原子を含む分子およびイオンの全物質
量は、 $\left(0.10 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L}\right) \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ で一定であり、
水溶液 B 中の H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} の物質量は、

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{PO}_4^- &: \frac{1}{5.0 \times 10^{-6} + 1 + 2.0 + 2.0 \times 10^{-5}} \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &\doteq \frac{1}{1 + 2.0} \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{HPO}_4^{2-} &: \frac{2.0}{5.0 \times 10^{-6} + 1 + 2.0 + 2.0 \times 10^{-5}} \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &\doteq \frac{2.0}{1 + 2.0} \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

ここで、水溶液 B に含まれる Na^+ の物質量に注目すると、

(Na^+ の物質量)

$$= (\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ の物質量}) + (\text{HPO}_4^{2-} \text{ の物質量}) \times 2$$

だから、求める NaOH 水溶液の体積 v [mL] は、

$$\begin{aligned} &0.20 \text{ mol/L} \times \frac{v}{1000} \text{ (L)} \\ &= \frac{1}{1 + 2.0} \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} + \frac{2.0}{1 + 2.0} \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 \end{aligned}$$

よって、 $v = 16.6 \text{ mL} \doteq 17 \text{ mL}$

なお、 0.10 mol/L の H_3PO_4 水溶液 20 mL に 0.20 mol/L の NaOH
水溶液を滴下していくときの滴定曲線の概形は、次の図のよう
になる。

