

化学

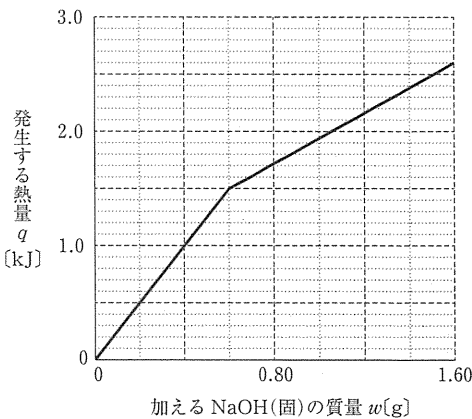
<化学における学力要素>

知識 技能	化学の原理・法則に関する理解，物質の性質・反応に関する知識，化学式と反応式の作成および実験操作の技術
思考力 判断力	化学の知識・技能に基づいて，情報を抽出・分析・統合したり，問題解決のプロセスを設定して結論を導く力
表現力	知識や思考の過程および結論を，文章や数式，グラフなどで論理的・客観的に表現する力

設問で主に問われている学力要素(知識・技能 思考力・判断力 表現力)を設問ごとに記載しています。

1 17族元素，熱化学

▶ 解答 ◀

I	問1	あ	黄緑	い	液体	
	問2	(1) $MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$				
		(2)	A	B	C	D
			(イ)	(カ)	(オ)	(ク)
問3	分子式	HClO	酸化数	+1		
問4	$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$					
II	問5	44 kJ	問6	(1)	0.84 kJ	
				(2)	25.8 °C	
問7	 <p style="text-align: center;">発生する熱量 q [kJ]</p> <p style="text-align: center;">加える NaOH(固)の質量 w [g]</p>					

▶ 配点 ◀ (26点)

- I 問1 各2点×2 問2 (1) 2点 (2) 各1点×4 問3 分子式 2点, 酸化数 1点
 問4 2点
 II 問5 3点 問6 (1) 3点 (2) 2点 問7 3点

出題のねらい

- I ハロゲンの単体と化合物の製法や性質に関する知識を確認する問題である。
 II 熱化学に関する思考力を試す問題である。

▶ 解説 ◀

I

問1 知識・技能

あ, い ハロゲンの単体はいずれも二原子分子からなる。

常温・常圧で Cl_2 は黄緑色の気体であり, Br_2 は赤褐色の液体である。

問2 知識・技能

(1) 酸化マンガン(IV) MnO_2 に濃塩酸を加えて加熱すると, 次のように MnO_2 が酸化剤, Cl^- が還元剤としてはたらき, Cl_2 が発生する。



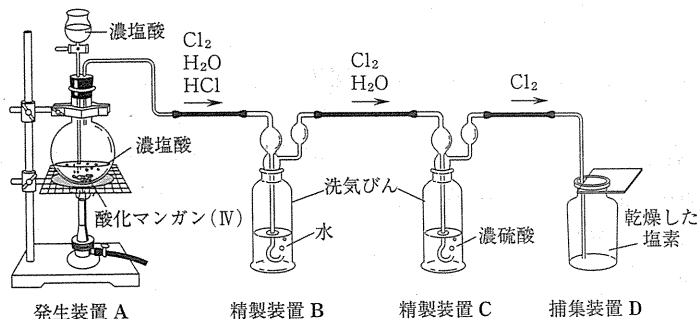
(i) + (ii) より, 次のイオン反応式が得られる。



この両辺に 2Cl^- を加えて整理すると, 化学反応式が完成する。



(2) MnO_2 と濃塩酸を反応させて Cl_2 を発生させるには加熱が必要である。このとき発生する気体には, Cl_2 のほかに塩化水素 HCl と水蒸気 H_2O も含まれるから, 乾燥した Cl_2 を得るには HCl と H_2O を取り除かなければならない。 HCl は非常に水に溶けやすいので, 水に通して HCl を吸収させて除き, さらに, 濃硫酸に通して H_2O を吸収させて除く。このとき, 水と濃硫酸に通す順序を逆にすると, 捕集される Cl_2 が H_2O を含んでしまう。 Cl_2 は空気より重いため, 下方置換により捕集する。このとき, 水上置換により捕集すると, 乾燥した Cl_2 は得られない。



整理

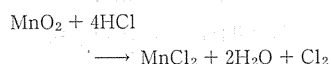
ハロゲンの単体の色と状態

	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

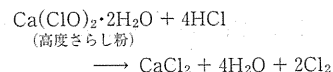
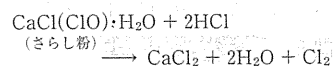
整理

塩素の製法

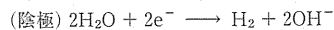
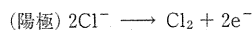
① 酸化マンガン(IV) に濃塩酸を加えて加熱する。



② さらに粉や高度さらし粉に塩酸を加える。



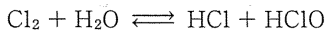
③ 食塩水を電気分解する。



化学

問3 **知識・技能**

Cl₂がH₂Oと反応すると、HClと次亜塩素酸HClOが生じる。



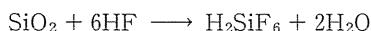
HClOは強い酸化力をもつため、Cl₂を水に溶かした水溶液(塩素水)には、漂白・殺菌作用がある。

HClOのCl原子の酸化数を x とすると、酸化数の総和は0だから、

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

問4 **知識・技能**

二酸化ケイ素SiO₂はフッ化水素酸(HFの水溶液)と次式のように反応して溶け、ヘキサフルオロケイ酸H₂SiF₆が生じる。



ガラスの主成分はSiO₂であり、HFと反応してしまうため、フッ化水素酸はガラス瓶ではなく、ポリエチレン製の容器に保存する。

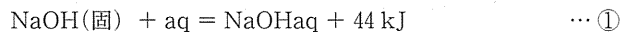
II

問5 **思考力・判断力**

物質1molを多量の溶媒に溶かしたときに発生または吸収する熱量を溶解熱という。表より、加えるNaOH(固)の質量と、発生する熱量は比例していることがわかる。加えるNaOH(固)の質量が0.40gのとき、0.44kJの熱量が発生している。このNaOH(式量40)の物質量は $\left(\frac{0.40\text{g}}{40\text{g/mol}} = \right) 1.0 \times 10^{-2}\text{mol}$ だから、NaOH(固)の水への溶解熱(kJ/mol)は、

$$\frac{0.44\text{kJ}}{1.0 \times 10^{-2}\text{mol}} = 44\text{kJ/mol}$$

NaOH(固)の水への溶解を熱化学方程式で表すと、次の①式のようなになる。



よって、 $Q = 44\text{kJ}$ である。

問6 **思考力・判断力**

(1) HClの物質量は $\left(0.10\text{mol/L} \times \frac{150}{1000}\text{L} = \right) 1.5 \times 10^{-2}\text{mol}$ であり、NaOHの物質量は $\left(0.40\text{mol/L} \times \frac{100}{1000}\text{L} = \right) 4.0 \times 10^{-2}\text{mol}$ である。NaOHが過剰に存在するので、HClはすべて反応してH₂Oが $1.5 \times 10^{-2}\text{mol}$ 生成する。

②式より、中和熱が56kJ/molであることから、この中和反応により発生する熱量は、

$$56\text{kJ/mol} \times 1.5 \times 10^{-2}\text{mol} = 0.84\text{kJ}$$

(2) 発生する熱量0.84kJによって $(1.0\text{g/cm}^3 \times 150\text{cm}^3 + 1.0\text{g/cm}^3 \times 100\text{cm}^3 =) 250\text{g}$ の水溶液の温度が $t[\text{K}]$ 上昇したとすると、

$$4.2\text{J/(g}\cdot\text{K)} \times 250\text{g} \times t[\text{K}] = 0.84 \times 10^3\text{J}$$

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より算出

多原子イオンの場合：

酸化数の総和

=符号をつけた価数より算出

整理

溶解熱

物質1molを多量の溶媒に溶かしたときに発生または吸収する熱量。

整理

中和熱

水溶液中で、酸と塩基が反応して水1molが生じるときの反応熱。

$$t=0.80\text{ K}$$

よって、混合後の水溶液の温度は $(25.0\text{ }^{\circ}\text{C}+0.80\text{ }^{\circ}\text{C})=25.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ になる。

問7 **思考力・判断力** **表現力**

塩酸に固体の NaOH を加えると、NaOH(固)の水への溶解と、HCl(aq)と NaOH(aq)の中和反応の両方が起こるから、このとき発生する熱量 $q[\text{kJ}]$ は、溶解による発熱量 $q_1[\text{kJ}]$ と中和による発熱量 $q_2[\text{kJ}]$ の和になる。

$$q=q_1+q_2$$

よって、 $q[\text{kJ}]$ と加える NaOH(固)の質量 $w[\text{g}]$ の関係を表すグラフは、 $q_1[\text{kJ}]$ と $w[\text{g}]$ の関係を表すグラフ(a)と、 $q_2[\text{kJ}]$ と $w[\text{g}]$ の関係を表すグラフ(b)を合成すれば得られる。

(a)、(b)をそれぞれ個別に考えてみる。

(a) $q_1[\text{kJ}]$ は $w[\text{g}]$ に比例する。

$$w=0\text{ gのとき, } q_1=0\text{ kJ}$$

$$w=1.60\text{ gのとき,}$$

$$q_1=44\text{ kJ/mol}\times\frac{1.60\text{ g}}{40\text{ g/mol}}=1.76\text{ kJ}$$

よって、 $q_1[\text{kJ}]$ と $w[\text{g}]$ の関係を表すグラフは、次の図中の直線(-----)となる。

(b) $q_2[\text{kJ}]$ も $w[\text{g}]$ に比例するが、HClの物質量が、

$$0.10\text{ mol/L}\times\frac{150}{1000}\text{ L}=1.5\times 10^{-2}\text{ mol}$$

であり、これと過不足なく反応する NaOH(固)の質量は、

$$40\text{ g/mol}\times 1.5\times 10^{-2}\text{ mol}=0.60\text{ g}$$

だから、次の i)、ii)に場合分けして考える。

i) $0\text{ g}\leq w\leq 0.60\text{ g}$ のとき、

加える NaOH(固)がすべて HCl と中和反応するため、 $q_2[\text{kJ}]$ は $w[\text{g}]$ に比例する。

$$w=0\text{ gのとき, } q_2=0\text{ kJ}$$

$$w=0.60\text{ gのとき,}$$

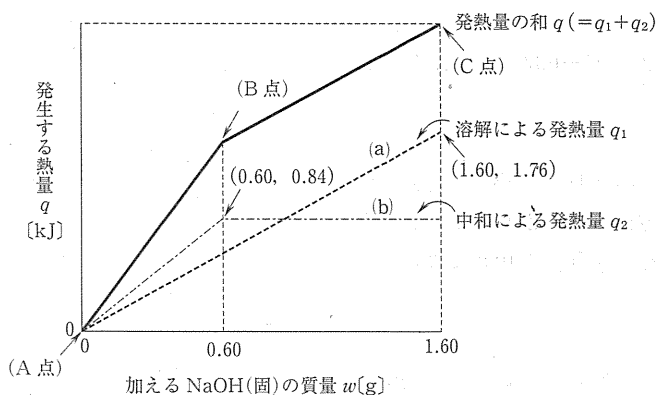
$$q_2=56\text{ kJ/mol}\times\frac{0.60\text{ g}}{40\text{ g/mol}}=0.84\text{ kJ}$$

ii) $0.60\text{ g}<w\leq 1.60\text{ g}$ のとき、

加える NaOH(固)のうち $1.5\times 10^{-2}\text{ mol}$ だけが HCl と中和反応するため、 $q_2=0.84\text{ kJ}$ で一定となる。

よって、 $q_2[\text{kJ}]$ と $w[\text{g}]$ の関係を表すグラフは、次の図中の折れ線(----)となる。

したがって、 $q[\text{kJ}]$ と $w[\text{g}]$ の関係を表すグラフは、(a)、(b)の2つのグラフを合成した、次の図中の折れ線(——)となる。



ここで、あらためてグラフのA～Cの各点について考えてみる。

$w = 0 \text{ g}$ (A点) このとき、 $q = 0 \text{ kJ}$ である。

$w = 0.60 \text{ g}$ (B点) NaOH(固)の溶解と、HClaqとNaOHaqの中和反応の両方が起こる。 0.60 g ($1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$)のNaOH(固)の溶解による発熱量は、

$$q_1 = 44 \text{ kJ/mol} \times 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} = 0.66 \text{ kJ}$$

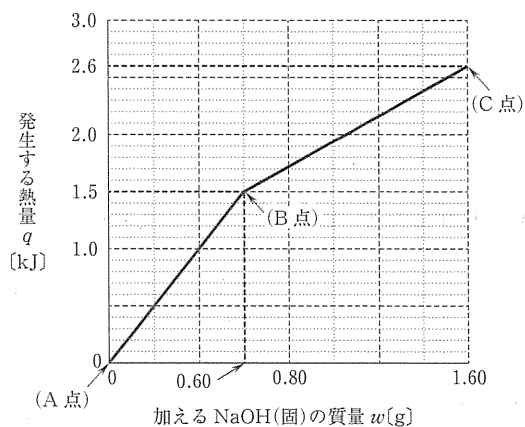
$$q_2 = 56 \text{ kJ/mol} \times 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} = 0.84 \text{ kJ}$$

$$q = q_1 + q_2 = 0.66 \text{ kJ} + 0.84 \text{ kJ} = 1.50 \text{ kJ}$$

$w = 1.60 \text{ g}$ (C点)

$$q = q_1 + q_2 = 1.76 \text{ kJ} + 0.84 \text{ kJ} = 2.60 \text{ kJ}$$

以上より、求めるグラフは、次のようになる。

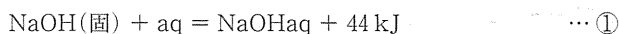


(補足)

なお、次のように $w[\text{g}]$ と $q[\text{kJ}]$ の関係式を、(I)と(II)に場合分けして求めて、グラフを描いてもよい。

(I) $0 \text{ g} \leq w \leq 0.60 \text{ g}$ のとき

加えるNaOH(固) $w[\text{g}]$ の溶解による発熱と、HClaqとNaOHaqの中和による発熱の両方が起こるので、



したがって、 $w[\text{g}]$ と $q[\text{kJ}]$ の関係式は次のようになる。

$$q = 44 \text{ kJ/mol} \times \frac{w[\text{g}]}{40 \text{ g/mol}} + 56 \text{ kJ/mol} \times \frac{w[\text{g}]}{40 \text{ g/mol}}$$

$$q = 2.5 \text{ kJ/g} \times w$$

なお、 $w = 0.60 \text{ g}$ のとき、 $q = 1.5 \text{ kJ}$ となる。

(II) $0.60 \text{ g} < w \leq 1.60 \text{ g}$ のとき

加えた $\text{NaOH}(\text{固})$ $w[\text{g}]$ のうち、 0.60 g については $\text{NaOH}(\text{固})$ の溶解による発熱と、 HCl(aq) と NaOH(aq) の中和による発熱の両方が起こるが、 $w[\text{g}] - 0.60 \text{ g}$ については、 $\text{NaOH}(\text{固})$ の溶解による発熱のみが起こる。

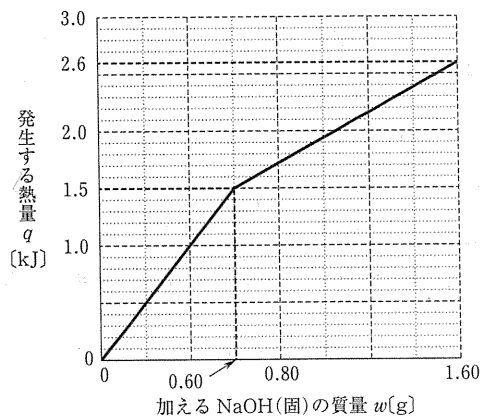
したがって、 $w[\text{g}]$ と $q[\text{kJ}]$ の関係式は次のようになる。

$$q = 1.5 \text{ kJ} + 44 \text{ kJ/mol} \times \frac{w[\text{g}] - 0.60 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}}$$

$$q = 1.1 \text{ kJ/g} \times w + 0.84 \text{ kJ}$$

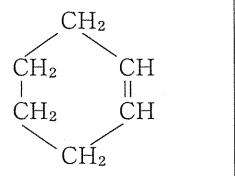
なお、 $w = 1.60 \text{ g}$ のとき、 $q = 2.60 \text{ kJ}$ となる。

以上より、求めるグラフは次のようになる。



2 脂肪族化合物

▶ 解答 ◀

I	問1	あ	ヒドロキシ	い	H ₂		
	問2	(1)	名称	ジメチルエーテル	構造式	CH ₃ -O-CH ₃	
		(2)	分子間で水素結合を形成する				
問3	CH ₃ -C(=O)-H	問4	(エ)	問5	CH ₃ -C(=O)-CH=CH ₂		
II	問6	A		D	HO-C(=O)-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C(=O)-OH		
	問7	7種類	問8	(b)	Cu ₂ O	(c)	CHI ₃
	問9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$					

▶ 配点 ◀ (28点)

- I 問1 あ 2点 い 1点 問2 (1) 名称 1点 構造式 2点 (2) 2点 問3 2点
問4 2点 問5 3点
- II 問6 各2点×2 問7 2点 問8 各2点×2 問9 3点

出題のねらい

- I エタノールを中心とした脂肪族化合物に関する知識を確認するとともに、加水分解生成物からエステル(酢酸ビニル)の構造を推定する思考力を試す問題である。
- II オゾン分解を用いた炭化水素の構造決定を題材とした思考力を試す問題である。

▶ 解説 ◀

I

問1 知識・技能

エタノール CH₃CH₂OH は、ヒドロキシ基-OH をもち、金属ナトリウム Na と反応して H₂ を発生する。



問2 (1) 知識・技能

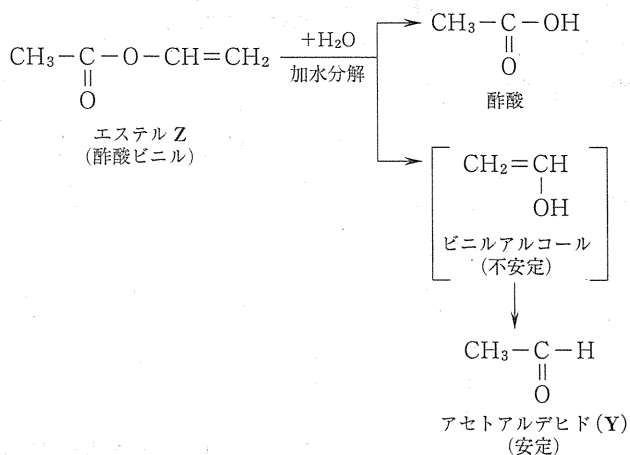
分子式 C₂H₆O で表される化合物には、CH₃-CH₂-OH の他にジメチルエーテル CH₃-O-CH₃(X) がある。

整理

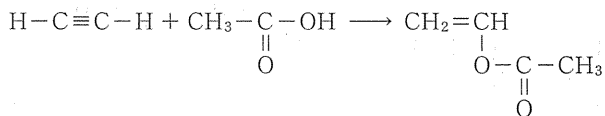
エタノールの性質

- ・沸点 78℃ の液体
- ・水と任意の割合で混ざり合う。
- ・金属 Na と反応して H₂ が発生する。
- ・濃硫酸と加熱すると、130～140℃ ではジエチルエーテルが、160～170℃ ではエチレンが生じる。
- ・ヨードホルム反応を示す。

ステル(酢酸ビニル)であると考えられる。



なお、Z(酢酸ビニル)は、酢酸とビニルアルコールを直接脱水縮合させることによって合成することはできない。酢酸ビニルはアセチレンと酢酸の付加反応により合成できる。



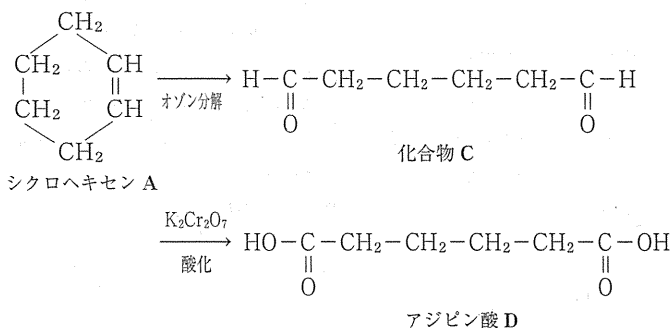
II

問6 思考力・判断力

環状の炭素骨格をもち、C=Cを一つもつA(分子式C₆H₁₀)をオゾン分解すると、直鎖状の炭素骨格をもちCのみが得られているので、次の1)~3)より、Aはシクロヘキセンと決まる。

- 1) Aのオゾン分解の生成物がCのみであること
- 2) Cは直鎖状の炭素骨格をもつこと
- 3) Cを硫酸酸性のK₂Cr₂O₇で酸化するとジカルボン酸Dが得られていること

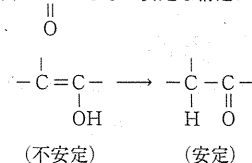
Dはアジピン酸である。アジピン酸はポリアミド系合成繊維であるナイロン66の原料として利用されている。



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-をもつ安定な構造に変化する。



問7 思考力・判断力

分子式 C_6H_{10} の構造異性体のうち、アルキンは次の①～⑦の7種類である。

- ① $CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ② $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$
- ③ $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$ ④ $CH\equiv C-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-CH_3$
- ⑤ $CH_3-C\equiv C-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-CH_3$ ⑥ $CH\equiv C-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-CH_2-CH_3$
- ⑦ $CH\equiv C-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}{\text{C}}}-CH_3$

問8 知識・技能

下線部(b)について

ホルミル基(アルデヒド基) $-CHO$ をもつ化合物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。

このことから、FとGはそれぞれ $-CHO$ をもつことがわかる。

下線部(c)について

$CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ または $CH_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ 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、特有の臭いをもつヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿が生じる。この反応をヨードホルム反応という。

このことから、Fは $CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ または $CH_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ の構造をも

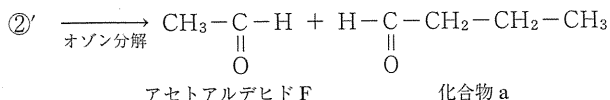
つことがわかる。Fは、アルケンEの O_3 分解で得られ、 $-CHO$ ももっているので、アセトアルデヒド $CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-H$ と決まる。

問9 思考力・判断力

問7に示したアルキン①～⑦にそれぞれ H_2 1分子を付加させた化合物(アルケン)のうち、シス-トランス異性体が存在するのは、次の②'、③'、⑤'だから、Eは②'、③'、⑤'のいずれかである。

- ② $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{\text{付加 } H_2} ②' CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$
- ③ $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3 \xrightarrow{\text{付加 } H_2} ③' CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$
- ⑤ $CH_3-C\equiv C-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-CH_3 \xrightarrow{\text{付加 } H_2} ⑤' CH_3-CH=CH-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-CH_3$

アルケン②'、③'、⑤'をそれぞれオゾン分解したときの生成物は次のとおりである。



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と加熱すると、銀 Ag が析出する。

② フェーリング液の還元

フェーリング液と加熱すると、酸化銅(I) Cu_2O の赤色沈殿が生成する。

整理

ヨードホルム反応

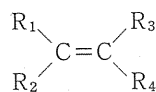
$CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$ または $CH_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ の構造

をもつ化合物に I_2 と $NaOH$ 水溶液を加えて加熱すると、特有の臭いをもつヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿が生じる。ただし、 $CH_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$ の構造をもつ酢酸などは除く。

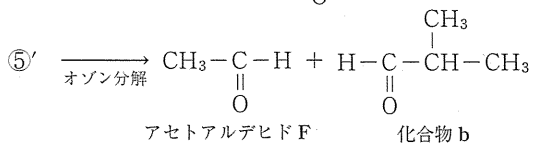
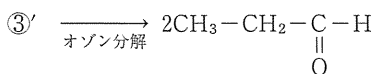
整理

シス-トランス異性体(幾何異性体)

二重結合などの回転できない構造によって生じる立体異性体。一般に、同種の原子または原子団が二重結合を挟んで同じ側にある場合はシス形、反対側にある場合はトランス形という。

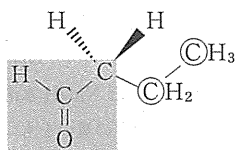


$R_1 \neq R_2$ かつ $R_3 \neq R_4$ の場合、シス-トランス異性体が存在する。

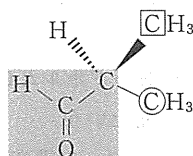


これらの分解生成物のうち、フェーリング液を還元し、ヨードホルム反応も陽性である F がアセトアルデヒドだから、E は $\textcircled{2}'$ または $\textcircled{5}'$ のいずれかである。また、もう一方の分解生成物である G は $\textcircled{2}'$ から得られる化合物 a、または $\textcircled{5}'$ から得られる化合物 b のいずれかである。

二重結合 C=O を形成する 2 個の原子と C 原子に直接結合している 2 個の原子は常に同一平面上に存在する。a と b の構造を次のように表すと、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。C-C 結合はそれを軸にして回転できるので、a では、○で囲んだ 2 つの C 原子を同時に網掛け部分と同じ平面上に配置することができるが、b では、○と□で囲んだ 2 つの C 原子を同時に網掛け部分と同じ平面上に配置することができない。



化合物 a



化合物 b

(— は網掛けで示した平面上にある結合
 (◀ は網掛けで示した平面の手前側にある結合
 (..... は網掛けで示した平面の奥側にある結合
 を表している。

これより、分子内のすべての C 原子を同時に同一平面上に配置することができない G は、b と決まる。以上の結果から、E は $\textcircled{5}'$ 、B は $\textcircled{5}$ と決まる。

③ 気体の法則, 飽和蒸気圧, 気体の溶解度

▶ 解答 ◀

I	問1	$6.8 \times 10^4 \text{ Pa}$		問2	$8.5 \times 10^4 \text{ Pa}$		問3	60°C	
	問4	(1)	5.9 L	(2)	56 %				
II	問5	(エ)		問6	$6.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$		問7	$8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$	

▶ 配点 ◀ (23点)

I 問1 3点 問2 3点 問3 3点 問4 (1) 3点 (2) 3点

II 問5 2点 問6 3点 問7 3点

出題のねらい

- I 気体の法則, 混合気体, 蒸気圧に関する知識・技能を確認するとともに, 思考力を試す問題である。
 II 気体の溶解度に関する知識を確認するとともに, 思考力を試す問題である。

▶ 解説 ◀

I

問1 知識・技能

状態Aにおける圧力を $P[\text{Pa}]$ とすると, 理想気体の状態方程式より,

$$\begin{aligned}
 P[\text{Pa}] \times 8.3 \text{ L} &= 0.20 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 67) \text{ K} \\
 P &= 6.8 \times 10^4 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

問2 知識・技能

状態Bでは, 加えた水 0.050 mol がすべて気体になっているので, 圧力(全圧)を $P_{\text{全}}[\text{Pa}]$ とすると, 理想気体の状態方程式より,

$$\begin{aligned}
 P_{\text{全}}[\text{Pa}] \times 8.3 \text{ L} &= (0.20 \text{ mol} + 0.050 \text{ mol}) \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 67) \text{ K} \\
 P_{\text{全}} &= 8.5 \times 10^4 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

別解

状態Bにおける N_2 の分圧を $P_{\text{N}_2}[\text{Pa}]$ とすると, 問1より, $P_{\text{N}_2} = 6.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。全圧を $P_{\text{全}}[\text{Pa}]$ とすると, 圧力比 = 物質比より,

$$\begin{aligned}
 \frac{P_{\text{全}}[\text{Pa}]}{6.8 \times 10^4 \text{ Pa}} &= \frac{0.20 \text{ mol} + 0.050 \text{ mol}}{0.20 \text{ mol}} \\
 P_{\text{全}} &= 6.8 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{0.25 \text{ mol}}{0.20 \text{ mol}} = 8.5 \times 10^4 \text{ Pa}
 \end{aligned}$$

整理

理想気体の状態方程式

$$\begin{aligned}
 PV &= nRT \\
 P: \text{圧力}, V: \text{体積}, n: \text{物質質量} \\
 T: \text{絶対温度}, R: \text{気体定数}
 \end{aligned}$$

整理

分圧

混合気体の全体積を成分気体の一つ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

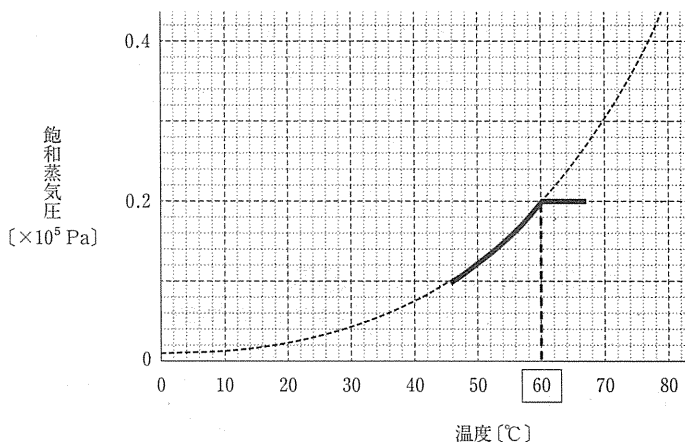
問3 **知識・技能**

分圧 = 全圧 × モル分率より、状態Cにおける H₂O(気)の分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}'$ (Pa)は、

$$P_{\text{H}_2\text{O}}' = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.050 \text{ mol}}{0.20 \text{ mol} + 0.050 \text{ mol}} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

【操作4】において、状態Cから容器内の圧力(全圧)を一定、すなわち H₂O(気)の分圧を $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ に保ったまま温度を下げていくと、H₂Oの飽和蒸気圧が $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である温度(グラフより 60°C)になったところで液体が生じ始める。よって、 $t = 60^\circ\text{C}$ である。

60°C 以下では、H₂Oは気液平衡の状態になっているので、H₂O(気)の分圧は飽和蒸気圧に等しくなる。よって、温度を 67°C から 46°C まで下げていくと、H₂O(気)の分圧は次の図の実線のように変化する。



問4 **思考力・判断力**

(1) 状態Dでは、液体の H₂Oが生じているので、H₂O(気)の分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}''$ (Pa)は 46°C における飽和蒸気圧に等しく、これは図2のグラフより $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。

全圧は $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ だから、N₂の分圧 P_{N_2}'' (Pa)は、

$$P_{\text{N}_2}'' = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} - 1.0 \times 10^4 \text{ Pa} = 9.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

混合気体では N₂ と H₂O(気)の体積は共通だから、状態Dにおける容積を V'' (L)とすると、N₂について理想気体の状態方程式より、

$$\begin{aligned} 9.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times V'' [\text{L}] \\ = 0.20 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 46) \text{ K} \\ V'' = 5.88 \text{ L} \approx 5.9 \text{ L} \end{aligned}$$

別解

N₂はすべて気体であり、その物質量は一定だから、ボイル・シャルルの法則より、

$$\frac{6.8 \times 10^4 \text{ Pa} \times 8.3 \text{ L}}{(273 + 67) \text{ K}} = \frac{9.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times V'' [\text{L}]}{(273 + 46) \text{ K}}$$

整理

混合気体について

全圧 = 分圧の総和

分圧 = 全圧 × モル分率

$$\left(\text{モル分率} = \frac{\text{ある成分気体の物質質量}}{\text{混合気体の全物質質量}} \right)$$

整理

飽和蒸気圧

その温度で気体として示すことができる最大の圧力で、飽和蒸気圧を超えると気体は凝縮し、液体と気体が共存する状態(気液平衡)となる。

整理

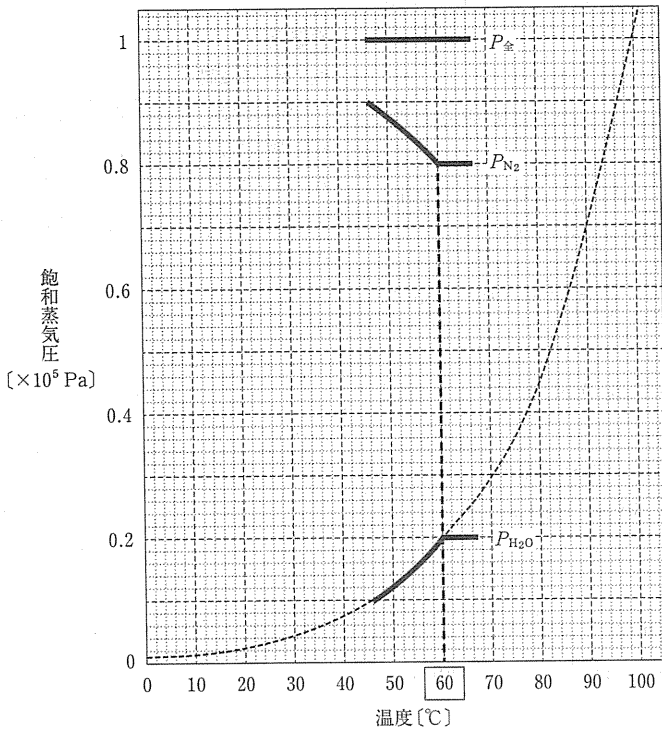
ボイル・シャルルの法則

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

$$\frac{PV}{T} = k \quad (k \text{ は定数})$$

$$V'' = 5.88 \text{ L} \approx 5.9 \text{ L}$$

なお、 N_2 の分圧 P_{N_2} 、 H_2O (気) の分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 、全圧 $P_{\text{全}}$ は次の図のように変化する。



(2) 状態Dにおける H_2O (気) の物質量を $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol) とすると、理想気体の状態方程式より、

$$\begin{aligned} 1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 5.88 \text{ L} \\ = n_{\text{H}_2\text{O}} (\text{mol}) \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 46) \text{ K} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0222 \text{ mol} \end{aligned}$$

よって、液体の H_2O の割合は、

$$\frac{0.050 \text{ mol} - 0.0222 \text{ mol}}{0.050 \text{ mol}} \times 100 = 55.6 \% \approx 56 \%$$

別解

物質量比 = 分圧比より、 N_2 と H_2O (気) について、

$$\frac{0.20 \text{ mol}}{n_{\text{H}_2\text{O}} (\text{mol})} = \frac{9.0 \times 10^4 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0222 \text{ mol}$$

よって、液体の H_2O の割合は、

$$\frac{0.050 \text{ mol} - 0.0222 \text{ mol}}{0.050 \text{ mol}} \times 100 \% = 55.6 \% \approx 56 \%$$

II

問5 知識・技能

一定温度で、溶解度の小さい気体が一定量の溶媒に溶けるとき、気体の溶解量(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6 知識・技能

CO₂の水に対する溶解についてはヘンリーの法則が成り立ち、また、気体の溶解量は溶媒の量に比例する。

状態aにおいて、CO₂の圧力は 5.5×10^4 Pa、水の体積は2.0 Lだから、水中に溶解しているCO₂の物質質量 n_1 [mol]は、

$$n_1 = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{5.5 \times 10^4 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{2.0 \text{ L}}{1.0 \text{ L}} = 6.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

問7 思考力・判断力

状態aにおける気体のCO₂の物質質量を n_g [mol]とすると、理想気体の状態方程式より、

$$\begin{aligned} 5.5 \times 10^4 \text{ Pa} \times 4.6 \text{ L} &= n_g [\text{mol}] \times RT_1 [\text{Pa} \cdot \text{L} / \text{mol}] \\ &= n_g [\text{mol}] \times 2.3 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{L} / \text{mol} \end{aligned}$$

$$n_g = 0.11 \text{ mol}$$

よって、容器内のCO₂の総物質質量は、

$$6.6 \times 10^{-2} \text{ mol} + 0.11 \text{ mol} = 0.176 \text{ mol}$$

状態bにおいて、水中に溶解しているCO₂の物質質量 n_2 [mol]は、問6と同様に、

$$\begin{aligned} n_2 &= 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{p [\text{Pa}]}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{2.0 \text{ L}}{1.0 \text{ L}} \\ &= 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{Pa} \times p [\text{Pa}] \quad \dots (i) \end{aligned}$$

状態bにおける気体のCO₂の物質質量を $n_{g'}$ [mol]とすると、理想気体の状態方程式より、

$$\begin{aligned} p [\text{Pa}] \times 2.3 \text{ L} &= n_{g'} [\text{mol}] \times 2.3 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{L} / \text{mol} \\ n_{g'} &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{Pa} \times p [\text{Pa}] \quad \dots (ii) \end{aligned}$$

容器内のCO₂の総物質質量は一定だから、

$$n_2 [\text{mol}] + n_{g'} [\text{mol}] = 0.176 \text{ mol} \quad \dots (iii)$$

(i), (ii)を(iii)に代入して、

$$\begin{aligned} 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{Pa} \times p [\text{Pa}] + 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{Pa} \times p [\text{Pa}] &= 0.176 \text{ mol} \\ p &= 8.0 \times 10^4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

なお、 n_2 [mol]および $n_{g'}$ [mol]は、次のように求まる。

$$\begin{aligned} n_2 &= 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{Pa} \times 8.0 \times 10^4 \text{ Pa} \\ &= 9.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{g'} &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{Pa} \times 8.0 \times 10^4 \text{ Pa} \\ &= 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

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。ただし、溶解度の大きい気体(HCl, NH₃など)については成り立たない。

4 電離平衡

▶解答◀

問1	(1)	0.7	(2)	1.3	
問2	あ	$C(1-\alpha)$	い	$\sqrt{CK_a}$	
	う	$\sqrt{\frac{K_a}{C}}$	え	$\frac{CK_a}{[H^+] + K_a}$	お
問3	(1)	2.7	(2)	4.7	問4
					0.12 mol/L

▶配点◀ (23点)

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

出題のねらい

水溶液の pH および中和の量的関係や塩に関する知識・技能を確認するとともに、電離平衡に関する思考力を試す問題である。

解説

問1 (1) 知識・技能

塩化水素は1価の強酸だから、0.20 mol/L の塩酸(塩化水素水溶液)の水素イオン濃度 $[H^+]$ は、

$$[H^+] = 0.20 \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

したがって、pH は、

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-1}) = 1 - \log_{10} 2.0 = 0.7$$

(2) 思考力・判断力

0.20 mol/L の塩酸 50 mL 中に含まれる HCl の物質量は、

$$0.20 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 0.010 \text{ mol}$$

0.10 mol/L の NaOH 水溶液 50 mL 中に含まれる NaOH の物質量は、

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 0.0050 \text{ mol}$$

したがって、中和反応における各物質の物質量の変化は次のようになる。

	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+	H ₂ O	
反応前	0.010		0.0050		0		-	
変化量	-0.0050		-0.0050		+0.0050		-	
反応後	0.005		0		0.0050		-	(単位: mol)

反応後の水溶液には HCl が 0.005 mol 残っており、その水溶液の体積は、(50 mL + 50 mL =) 100 mL = 0.100 L になっているので、

整理

水素イオン指数

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

$$[\text{H}^+] = \frac{0.005 \text{ mol}}{0.100 \text{ L}} = 0.05 \text{ mol/L}$$

したがって、pHは、

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10} 0.05 = -\log_{10} \left(\frac{1}{2} \times 10^{-1} \right) \\ &= 1 + \log_{10} 2 = 1.3 \end{aligned}$$

問2 思考力・判断力

1 価の弱酸 HA は、水溶液中でその一部が電離し(①式)、その電離定数 K_a は、次の②式で表される。



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots \text{②}$$

あ C[mol/L] の HA の水溶液中では、HA の一部は H^+ と A^- に電離し、残りは HA のまま存在するので、次の③式が成り立つ。

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C \quad \dots \text{③}$$

水溶液中における HA の電離度 α を $\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C}$ と定義すると、

$$[\text{A}^-] = C\alpha$$

これを③式に代入すると、

$$[\text{HA}] + C\alpha = C$$

$$[\text{HA}] = C(1 - \alpha) \quad \dots \text{⑤}$$

い HA の水溶液中では、次の④式が成り立つ。

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \quad \dots \text{④}$$

α が 1 に比べて十分に小さい場合、 $[\text{HA}] \approx C$ と近似できるので、②式より、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{CK_a}$$

う 電離度 α は、

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{C} = \frac{[\text{H}^+]}{C} = \frac{\sqrt{CK_a}}{C} = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

え $[\text{HA}] \approx C$ の近似ができない場合には、②式を変形した

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} \text{ を ③式に代入して整理すると、}$$

$$C = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} + [\text{A}^-] = \frac{([\text{H}^+] + K_a)[\text{A}^-]}{K_a}$$

よって、 $[\text{A}^-]$ は、次の⑥式のように表すことができる。

$$[\text{A}^-] = \frac{CK_a}{[\text{H}^+] + K_a} \quad \dots \text{⑥}$$

お ⑥式を④式に代入して、

$$[\text{H}^+] = \frac{CK_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - CK_a = 0$$

$[H^+] > 0$ だから、二次方程式の解の公式より、

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2} \quad \dots \textcircled{7}$$

(補足)

$[H^+]$ は次のように求めることもできる。

	HA	\rightleftharpoons	H^+	$+$	A^-
電離前	C		0		0
変化量	$-C\alpha$		$+C\alpha$	$+$	$+C\alpha$
電離後	$C(1-\alpha)$		$C\alpha$		$C\alpha$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

[近似ができる場合]

α が 1 に比べて十分に小さいとき、 $1-\alpha \approx 1$ と近似できるので、

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \approx C\alpha^2$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

$$[H^+] = C\alpha = \sqrt{CK_a}$$

[近似ができない場合]

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \text{ より、}$$

$$C\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

二次方程式の解の公式より、 $\alpha > 0$ だから、

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2C}$$

$$[H^+] = C\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2}$$

問3 思考力・判断力

(1) 0.20 mol/L の酢酸水溶液では、 CH_3COOH の電離度は 1 に比べて十分に小さいので、

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

$$= 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-3}) = 3 - \log_{10}2.0 = 2.7$$

(2) 0.20 mol/L の酢酸水溶液 50 mL 中に含まれる CH_3COOH の物質量は、

$$0.20 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 0.010 \text{ mol}$$

0.10 mol/L の NaOH 水溶液 50 mL 中に含まれる NaOH の物質量は、

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 0.0050 \text{ mol}$$

したがって、中和反応における各物質の物質量の变化は次のようになる。

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$			
反応前	0.010	0.0050	0	-
変化量	-0.0050	-0.0050	+0.0050	-
反応後	0.005	0	0.0050	- (単位: mol)

反応後の水溶液の体積は、(50 mL + 50 mL =) 100 mL = 0.100 L である。

問題文より、混合水溶液中では CH_3COOH はほとんど電離していないが、 CH_3COONa は完全に電離するので、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.005 \text{ mol}}{0.100 \text{ L}} = 0.05 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.0050 \text{ mol}}{0.100 \text{ L}} = 0.050 \text{ mol/L}$$

よって、 $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ より、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ &= 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{0.05 \text{ mol/L}}{0.050 \text{ mol/L}} \\ &= 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

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

なお、この水溶液は弱酸とその塩の混合水溶液だから、緩衝液である。

問4 思考力・判断力

CCl_3COOH の $K_a = 0.20 \text{ mol/L}$ が、 CH_3COOH の $K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ に比べて非常に大きいことから、 CCl_3COOH の酸の強さは CH_3COOH よりもかなり強く、 0.20 mol/L の CCl_3COOH 水溶液では、 $[\text{HA}] \approx C$ の近似ができない。

よって、⑦式を用いて、 $[\text{H}^+]$ を求める必要がある。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2} \\ &= \frac{-0.20 \text{ mol/L} + \sqrt{(0.20 \text{ mol/L})^2 + 4 \times 0.20 \text{ mol/L} \times 0.20 \text{ mol/L}}}{2} \\ &= \frac{-0.20 \text{ mol/L} + 0.20 \text{ mol/L} \times \sqrt{5}}{2} \\ &= 0.124 \text{ mol/L} \approx 0.12 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

なお、このとき CCl_3COOH の電離度 α は、次のようになる。

$$\alpha = \frac{0.124 \text{ mol/L}}{0.20 \text{ mol/L}} = 0.62$$