

化学

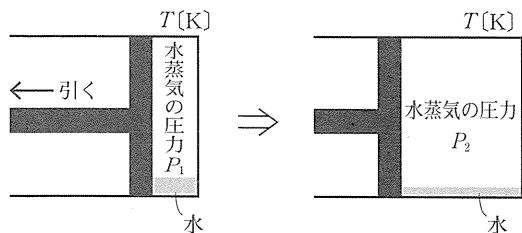
1 物質の状態(25点)

解答・配点	
問1	3
問2	0.58 g
問3	ボイル・シャルルの法則
問4	6.7 L
問5	5.4×10^5 Pa
問6	4
問7	(1) 215 mmHg
	(2) $x_1^g = 0.54$
	(3) 2

2点
3点
2点
3点
3点
3点
3点
3点

●解説

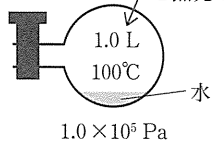
問1 容器A内の水の一部が液体として存在している間は、水は気液平衡の状態にあるため、水蒸気の圧力は、その温度における水の飽和蒸気圧となっている。表1に示しているように、水の飽和蒸気圧は、温度によって決まっているので、温度が一定であれば、一定となる。ピストンを引いていくと、容器A内の体積は増えていくが、水が蒸発していくため常に水蒸気の圧力は飽和蒸気圧のままである(図ア)。



図ア

すなわち、温度一定で実験しているので、液体の水がなくなる直前までは、容器A内の水蒸気の圧力は一定となる。したがって、正解は、**3**である。

問2 100℃の容器Bに、水を少しずつ加えていくと、100℃の飽和蒸気圧(1.0×10^5 Pa)に達するまでは、加えられた水はすべて蒸発する。このとき、容器内の水蒸気の圧力は、加えられた水の質量に比例して増加する。水蒸気の圧力が飽和蒸気圧に達すると、水蒸気の圧力は変化しなくなり、



図イ

これ以降に加えられた水は液体のまま存在する(図イ)。100℃(373K)において飽和蒸気圧になったときまでに加えた水H₂O(モル質量18 g/mol)の質量を m (g) とすると、気体の状態方程式より、 m の値は次のようになる。

$$1.0 \times 10^5 \times 1.0 = \frac{m}{18} \times 8.3 \times 10^3 \times 373$$

$$m = 0.581 \dots \Rightarrow 0.58 \text{ g}$$

問3 温度一定で、一定量の気体の体積 V は、圧力 p に反比例する ($pV = \text{一定}$)。これをボイルの法則という。また、圧力一定で、一定量の気体の体積 V は、温度を

正解へのPoint

飽和蒸気圧(蒸気圧)

ある温度において気液平衡の状態(気体と液体が共存)にあるとき、気体が示す圧力を飽和蒸気圧という。温度一定で液体が存在していれば、容器の体積に関係なく蒸気圧は一定の値を示す。

化学

公式 気体の状態方程式

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

p : 圧力 [Pa]

V : 体積 [L]

n : 物質量 [mol]

m : 質量 [g]

M : モル質量 [g/mol]

R : 気体定数 [Pa · L / (K · mol)]

T : 絶対温度 [K]

1 K 上昇させるごとに 0°C のときの体積の $\frac{1}{273}$ ずつ増加する、すなわち、絶対温度 T に比例する ($\frac{V}{T} = \text{一定}$)。これがシャルルの法則である。この二つの法則より「一定量 (同物質量) 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」という関係を導くことができる。これを ボイル・シャルルの法則 とよぶ。

問4 容器 A に、9.0 g の水と 27°C、 1.00×10^5 Pa で 2.0 L の乾燥空気を入れた。その後、容器 A 内の温度を上げ 1.00×10^5 Pa で 87°C に保つと、水が蒸発し、気体は空気と水蒸気の混合気体となる。ただし、容器 A 内には液体の水が存在していたと与えられているので、水蒸気の圧力は 87°C での水の飽和蒸気圧の値 0.64×10^5 Pa (表 1) である。87°C での混合気体の全圧は 1.00×10^5 Pa であるので、空気の圧力 (分圧) を求めることができる。ここで、空気の水への溶解は考えないと指定があることから、一定量の空気について、ボイル・シャルルの法則が成り立つ。ボイル・シャルルの法則の公式は、

$$\frac{pV}{T} = \frac{p'V'}{T'}$$

変化前 変化後
の状態 の状態

であるので、変化前の状態と変化後の状態を考えると次のようになる。

・変化前の状態：圧力 $p = 1.00 \times 10^5$ Pa

体積 $V = 2.0$ L

絶対温度 $T = 273 + 27 = 300$ K

・変化後の状態：放置後も容器 A 内は 87°C、 1.00×10^5 Pa なので、空気の分圧 p' は、そこから 87°C の水の蒸気圧 $= 0.64 \times 10^5$ Pa を引けばよい。

すなわち、圧力 $p' = (1.00 - 0.64) \times 10^5 = 0.36 \times 10^5$ Pa である。

絶対温度 $T' = 273 + 87 = 360$ K であるので、変化後の体積を V' [L] として、それぞれの数値をボイル・シャルルの法則の公式に代入すると次の式となる。

$$\frac{1.00 \times 10^5 \times 2.0}{300} = \frac{0.36 \times 10^5 \times V'}{360}$$

$$V' = \frac{20}{3} = 6.66 \dots \text{ L} \Rightarrow \underline{6.7 \text{ L}}$$

なお、この状態で水蒸気の質量 m' [g] は、気体の状態方程式より、

$$0.64 \times 10^5 \times \frac{20}{3} = \frac{m'}{18} \times 8.3 \times 10^3 \times 360$$

$$m' = 2.6 \text{ g}$$

である。確かに問題文で与えられているように、容器 A 内に液体の水が $9.0 - 2.6 = 6.4$ g ほど残っている。

問5 温度条件が異なっても、コックが開いているのであるから、容器 A、B 内の圧力は同じである。また、**実験 4** が終了した時点で水はすべて気体 (水蒸気) となっていたと与えられているので、はじめに容器 A、B 内に入れた水の物質量と酸素の物質量の総和と、このときの気体の物質量の総和は同じである。これより、**実験 4** で測定した圧力を P [Pa] とすると、図ウのように表すことができる。

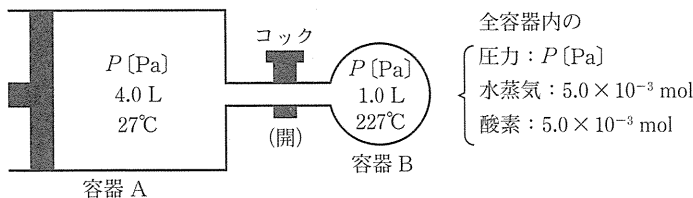


図 ウ

一方、**実験 4** の後、容器 A 内の気体の物質量を n_A [mol]、容器 B 内の気体の物質量を n_B [mol] とすると、気体の状態方程式より、それぞれの物質量は次のように表

(重要) 気体の法則

ボイルの法則

温度一定で一定量の気体の体積 V は、圧力 p に反比例する。

$$pV = k (k \text{ は定数})$$

シャルルの法則

圧力一定で一定量の気体の体積 V は、絶対温度 T に比例する。

$$\frac{V}{T} = k (k \text{ は定数})$$

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。

$$\frac{pV}{T} = k (k \text{ は定数})$$

すことができる。

$$P \times 4.0 = n_A \times R \times 300 \quad n_A = \frac{P \times 4.0}{R \times 300} \text{ [mol]}$$

$$P \times 1.0 = n_B \times R \times 500 \quad n_B = \frac{P \times 1.0}{R \times 500} \text{ [mol]}$$

ここで、 $n_A + n_B = 5.0 \times 10^{-3} + 5.0 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ であるので、

$$n_A + n_B = \frac{4P}{300R} + \frac{P}{500R} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\frac{23P}{1500R} = 1.0 \times 10^{-2}$$

$$23P = 15 \times 8.3 \times 10^3$$

よって、 $P = 5.41 \cdots \times 10^3 \Rightarrow \underline{5.4 \times 10^3 \text{ Pa}}$

問6 不揮発性の溶質が溶解した溶液の溶媒の蒸気圧は、同じ温度の純溶媒の蒸気圧に比べて低くなる。この現象は、蒸気圧降下とよばれる。

1 河川の水が海に流れ込む河口付近で三角州が形成されるのは、土砂の堆積とともに河川の水に含まれる粘土のコロイド粒子が、海水中の電解質から生じるイオンによって凝析して堆積するためである。

2 野菜に食塩をまぶしておく野菜の表面に接する濃い食塩水により、野菜の細胞内の水分がしみ出していく。これを浸透という。

3 道路に塩化カルシウム (CaCl_2) などを含む凍結防止剤をまいておくと、溶液の凝固点降下により、水の凝固点 (0°C) 以下になっても道路表面の水分が凍りにくくなる。

4 海水は不揮発性物質であるさまざまな塩が溶解した水溶液であり、純溶媒である真水に比べると、蒸気圧が降下している。すなわち、単位時間内に蒸発する水蒸気の量が少なくなるので、海水で濡れたタオルは、真水で濡れたタオルにくらべて乾きにくい。

よって、正解は4である。

問7 (1) ベンゼンとトルエンのような、いずれも揮発性の有機溶媒の混合溶液の蒸気圧の取扱いについては、多くの受験生にはあまりなじみのないものであろう。ただ、本問では、その取扱い方が問題文に与えられている。本問では、揮発性物質であるベンゼンとトルエンを、ベンゼンのモル分率 $x_1 = 0.30$ 、トルエンのモル分率 $x_2 = 1 - 0.30 = 0.70$ となるように混合し、温度を 60°C で一定に保ったときのベンゼンの蒸気圧 p_1 とトルエンの蒸気圧 p_2 について考えている。

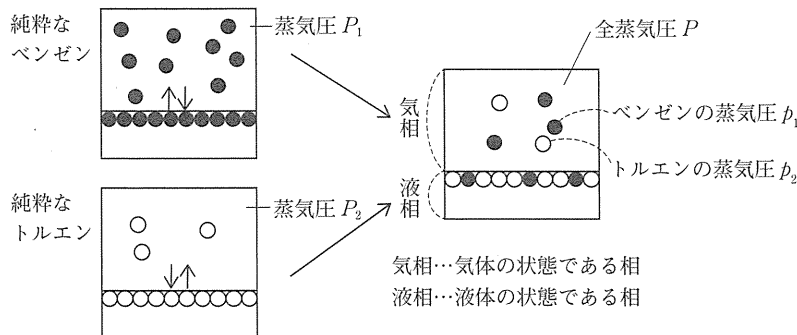


図 エ

ベンゼンとトルエンを混合したことにより、それぞれの蒸気圧は混合前の蒸気圧より降下する。つまり、混合後のベンゼンの蒸気圧は $P_1 = 390 \text{ mmHg}$ から $p_1 \text{ [mmHg]}$ にまで降下する。このとき p_1 は、混合溶液中のベンゼンのモル分率 x_1 に比例し、問題文中に与えられた式である $p_1 = P_1 \times x_1$ が成り立つ。したがって、 p_1 は、

$$p_1 = P_1 \times x_1 = 390 \times 0.30 = 117 \text{ mmHg}$$

となる。一方、トルエンも同様に、混合後のトルエンの蒸気圧は $P_2 = 140 \text{ mmHg}$ から $p_2 \text{ [mmHg]}$ にまで降下する。 p_2 は混合溶液中のトルエンのモル分率 x_2 に比例し、

重要 希薄溶液の性質

不揮発性物質が溶質として溶解した希薄溶液では、蒸気圧降下や沸点上昇、凝固点降下などの性質が確認できる。これらの性質は、溶媒の種類が同じであれば溶質の種類に関係なく、溶質粒子の数に関係する濃度に比例するという共通点がある。

$p_2 = P_2 \times x_2$ が成り立つ。したがって、 p_2 は、

$$p_2 = P_2 \times x_2 = 140 \times 0.70 = 98 \text{ mmHg}$$

図エの気相における全蒸気圧 P [mmHg] は、ドルトンの分圧の法則より、ベンゼンの蒸気圧 p_1 とトルエンの蒸気圧 p_2 の和となる。したがって、求める全蒸気圧 P は、

$$P = p_1 + p_2 = 117 + 98 = \underline{215 \text{ mmHg}}$$

(2) 図エの気相において、ベンゼンの蒸気物質量を n_1 [mol]、トルエンの蒸気物質量を n_2 [mol] とする。また、ベンゼンの蒸気圧 p_1 [mmHg]、全蒸気圧 P [mmHg] とし、気相の体積を V [L]、気体定数を R [mmHg・L/(K・mol)]、絶対温度 $273 + 60 = 333 \text{ K}$ を T とすると、ベンゼンの蒸気について、次の関係式が成り立つ。

$$p_1 V = n_1 R T \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

また、ベンゼンとトルエンの蒸気の混合気体について、次の関係式が成り立つ。

$$P V = (n_1 + n_2) R T \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

ここで求めるのは、

$$x_1^g = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

であるが、これは① ÷ ②より、

$$x_1^g = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{p_1}{P} \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

③式に $P = 215 \text{ mmHg}$ 、 $p_1 = 117 \text{ mmHg}$ を代入すると、求める x_1^g は

$$x_1^g = \frac{p_1}{P} = \frac{117}{215} = 0.544 \cdots \rightarrow \underline{0.54}$$

[別解]

分圧 = モル分率 × 全圧 であるので、

$$p_1 = x_1^g \times P$$

これより、 $x_1^g = \frac{p_1}{P}$ ……④

④式に $P = 215 \text{ mmHg}$ 、 $p_1 = 117 \text{ mmHg}$ を代入すると、求める x_1^g は、

$$x_1^g = \frac{p_1}{P} = \frac{117}{215} = 0.544 \cdots \rightarrow \underline{0.54}$$

(3) 横軸に混合溶液のベンゼンのモル分率、つまり液相におけるベンゼンのモル分率 x_1 をとる場合のグラフの概形について考える。図エの気相における全蒸気圧 P は、ベンゼンの蒸気圧 p_1 とトルエンの蒸気圧 p_2 の和で、 $p_1 = P_1 \times x_1$ 、 $p_2 = P_2 \times x_2$ であるので、

$$P = p_1 + p_2 = P_1 \times x_1 + P_2 \times x_2$$

これに、 $P_1 = 390 \text{ mmHg}$ 、 $P_2 = 140 \text{ mmHg}$ 、 $x_2 = 1 - x_1$ を代入して整理すると、

$$P = P_1 \times x_1 + P_2 \times x_2 = 390 x_1 + 140(1 - x_1) = \underline{250 x_1 + 140} \text{ [mmHg]}$$

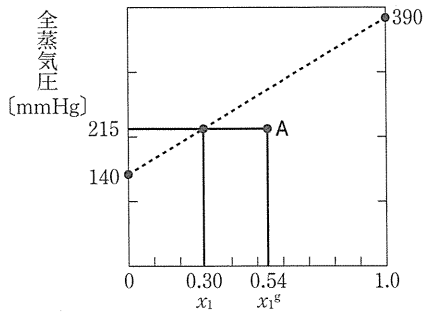
傾き y 切片

となる。つまり、縦軸に全蒸気圧 P をとると、 $x_1 = 0$ のとき $P = 140$ 、 $x_1 = 1.0$ のときに $P = 390$ を通る直線のグラフとなることがわかる。したがって、 \overline{Pa} のグラフとなる。

次に、横軸に混合溶液と平衡状態にある蒸気中のベンゼンのモル分率、つまり気相におけるベンゼンのモル分率 x_1^g をとる場合のグラフの概形について考える。(1)、(2)より、液相におけるベンゼンのモル分率 $x_1 = 0.30$ のとき、全蒸気圧 $P = 215 \text{ mmHg}$ で、そのときの x_1^g は、 $x_1^g = 0.54$ とわかっている。

参考 分留のしくみ

本問のベンゼンとトルエンの混合溶液の場合、はじめ溶液中のベンゼンのモル分率は 0.30 であったが、蒸気中のベンゼンのモル分率は 0.54 と上昇した。この蒸気のみを集めて再び液体に戻し、気液平衡に達すると蒸気中のベンゼンのモル分率は、0.54 以上となる。この操作を何度もくり返すと、やがてモル分率がほぼ 1.0 のベンゼンが取り出せる。つまり、ベンゼンとトルエンを分離することができる。この分離方法は分留(分別蒸留)とよばれ、空気や原油の分離に応用されている。



図オ

横軸に x_1^E をとる場合、図オの点Aを通るグラフとなる(なお、図オに破線で示されるグラフは、横軸に液相におけるベンゼンのモル分率 x_1 をとる場合のグラフである)。a~cのグラフの中で、この点を通るのは、1cのみである。以上より、正解は 2 である。

2 物質の変化と平衡 (25点)

解答・配点

問1 $t_3 - t_1$ [K]

3点

問2 3.83 K

4点

問3 3 4 7

3点(各1)

問4 v_{-1} $\sqrt{\frac{k_1[I_2]}{k_{-1}}}$ $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$

9点(各3)

問5 2

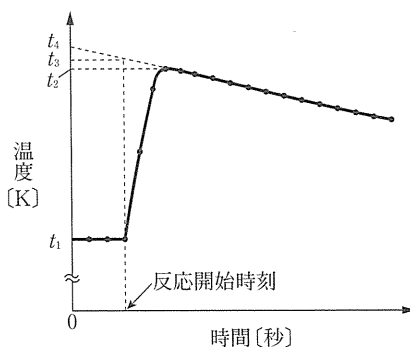
3点

問6 2.3×10^4 J/mol

3点

●解説

問1 中和反応で発生した熱量によって水溶液の温度が何K上昇したかを求める問題であるが、水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えた一瞬で中和反応がすべて完了することではなく、反応が完了するまで温度が上昇する。一方、断熱容器を用いてはいるが、容器からの放熱を完全に断つことはできない。そこで、自然放熱が一定の割合で起こると仮定して放熱分を補正する。操作1では、温度 t_1 で反応が開始した後、中和反応による発熱によって温度 t_2 まで上昇し、その後は自然放熱により温度が低下している。よって、低下時の傾きのまま反応開始時刻まで遡ることで、放熱がなければ温度は t_3 まで上昇すると推測できる。したがって、放熱がないときの中和反応による温度上昇は $t_3 - t_1$ [K] と推測できる。



図ア 経過時間と温度の関係

重要 中和熱

酸と塩基が中和反応して水 1 mol が生じるときの反応熱を、中和熱という。酸から生じた H^+ と塩基から生じた OH^- との反応によるものなので、薄い強酸と薄い強塩基の水溶液の中和熱はその種類によらずほぼ一定である (25°C で 56.5 kJ/mol)。

重要 比熱の扱い

物質 1 g の温度を 1 K (1°C) 上昇させるのに必要な熱量を比熱という。熱量 Q [J] と加熱 (または冷却) された物質の温度変化 Δt [K] との間には次の関係式が成り立つ。

$$Q = c \times m \times \Delta t$$

c : 物質の比熱 [J/(g·K)]

m : 物質の質量 [g]

Δt : 物質の温度変化 [K]

問2 実験で用いた塩酸 HCl と NaOH は、それぞれ

$$HCl \quad 1.00 \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{NaOH } 0.500 \text{ mol/L} \times \frac{50.0}{1000} \text{ L} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

であるから、これらの中和反応についての量的関係は次のとおりである。

	$\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$				
中和前	2.00	2.50	0	0	$[\times 10^{-2} \text{ mol}]$
変化量	-2.00	-2.00	+2.00	+2.00	$[\times 10^{-2} \text{ mol}]$
中和後	0	0.50	2.00	2.00	$[\times 10^{-2} \text{ mol}]$

H_2O が $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 生じたので中和による発熱量は、

$$56.0 \times 10^3 \text{ J/mol} \times 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} = 1.12 \times 10^3 \text{ J}$$

である。また、すべての水溶液の密度は 1.00 g/mL とすると指定があるので、混合後の水溶液の質量は、

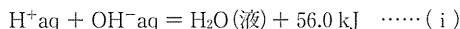
$$1.00 \text{ g/mL} \times 20.0 \text{ mL} + 1.00 \text{ g/mL} \times 50.0 \text{ mL} = 70.0 \text{ g}$$

である。よって、水溶液の上昇温度を $\Delta t [\text{K}]$ とすると、

$$4.18 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times 70.0 \text{ g} \times \Delta t [\text{K}] = 1.12 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta t = 3.827 \dots \text{K} \Rightarrow \underline{3.83 \text{ K}}$$

問3 操作1のような濃度の小さい強酸の水溶液と強塩基の水溶液による中和反応では、強酸と強塩基がいずれも完全に電離しているとしてよいので、

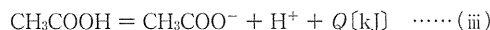


の熱化学方程式で表される反応熱が発生する。

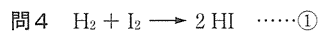
一方、酢酸 CH_3COOH は弱酸であるので、水溶液中で電離しているのは一部のみである。



ここに強塩基の水溶液を少量加えると、(i)式の反応が起こり、 H^+ が減少する。そこで、ルシャトリエ(ア3)の原理より、(ii)式の平衡が右(イ4)へ移動して新たに H^+ が生じる。これは未電離の CH_3COOH が残っている間は続くので、結局、1 mol の CH_3COOH の中和が完了するのは1 mol の NaOH を加えたときである。したがって、中和前に CH_3COOH 1 mol あたり α [mol] が電離していたとすると、中和完了までに式(i)の反応が1 mol 起こるだけでなく、次の CH_3COOH の電離反応



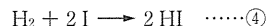
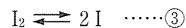
が $1 - \alpha$ [mol] 起こる。上昇温度は操作2では操作1にくらべて小さくなったことから、(ii)式の右向きの反応は吸熱(ウ7)反応であることがわかる。



の反応速度 v は問題文より、

$$v = k[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad \dots\dots \text{②}$$

で与えられている。本問では①式の反応が次の2段階の反応、



で起こっていることと、④式の反応が最も遅いことを仮定すれば②式を導くことができるという問題文の誘導に従って解く力が問われている。まず、 v_1 、 v_{-1} 、 v_2 が、

$$v_1 = k_1[\text{I}_2]$$

$$v_{-1} = k_{-1}[\text{I}]^2$$

$$v_2 = k_2[\text{H}_2][\text{I}]^2$$

と与えられている。

工 ③式が平衡状態であるとみなせるとき、正反応の速度 v_1 と逆反応の速度 v_{-1} が等しくなり、見かけ上は反応が停止した状態となる。よって、 $v_1 = v_{-1}$ が成り立つ。

オ $v_1 = v_{-1}$ より、

$$k_1[\text{I}_2] = k_{-1}[\text{I}]^2 \quad \therefore [\text{I}] = \sqrt{\frac{k_1[\text{I}_2]}{k_{-1}}} \quad \dots\dots (*)$$

発展 素反応と律速段階

複数の反応段階からなる化学反応を多段階反応といい、このときのそれぞれの反応段階を素反応という。素反応の中で最も遅いものがあれば、反応全体の反応速度はその最も遅い素反応の反応速度により決定される。このような最も遅い反応段階があるとき、全体の反応速度を決める反応段階のことを律速段階という。

本問におけるサリヴァンの反応機構は、③式の正・逆反応、④式の反応という三つの素反応からなり、そのうち④式の反応が律速段階である。

力 問題文の仮定より、全体の反応速度は最も遅い反応である④式の反応速度 v_2 により定まる。よって、

$$v = v_2 = k_2 [\text{H}_2] [\text{I}]^2$$

(*)式を代入して、

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

を得る。ここで、 $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ とおくと、

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

となる。これは、ボーデンシュタインが導いた反応速度式(②式)と一致し、サリヴァンの提案した反応機構がボーデンシュタインの結果に矛盾しない。このように、単純な化学反応式で記述される反応であっても、実際の反応の途中で起こることは複雑である可能性があることを本問を通じて知っておこう。反応速度式は実験結果から導かれる式であり、化学反応式の係数だけでは決定されないという事実もこうしたことが背景にある。

問5 化学反応が進行するためには、反応物どうしが衝突し、活性化エネルギーを超えるエネルギーを得る必要がある。活性化エネルギーを超えるエネルギーを得られた分子は、高エネルギーの中間状態である活性化状態(遷移状態)を経由して生成物になる。このときに起こる結合の組換えでは、一般にすべての結合が切れて原子となった状態を経由するのではなく(⇒**1・3**は誤り)、

反応物内の結合の切断と生成物内の結合の形成が同時に起こると考えられている。そのため、活性化状態でのエネルギーは $2\text{H} + 2\text{I}$ の状態のエネルギーよりも小さいといえる(図イ)。

触媒は反応の前後でそれ自身は変化せず、反応速度を大きくする物質である。反応速度が大きくなるのは、活性化エネルギーの小さい新たな反応経路をつくるためである。このとき、触媒を用いても、反応物、生成物は変わらないので、反応熱の変化はない(⇒**3・4**は誤り)。

以上より、正しい図は**2**である。

問6 設問文の表1のデータを⑤式に代入すると、

$$\log_e k_2 = -\frac{E_a}{RT} + C$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 12.6 = -\frac{E_a}{500R} + C \quad \dots\dots(a) \\ 13.7 = -\frac{E_a}{625R} + C \quad \dots\dots(b) \end{array} \right.$$

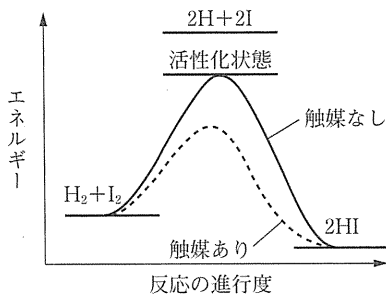
(b) - (a)より、

$$1.1 = \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{625} \right) \frac{E_a}{R}$$

$$E_a = 2500R \times 1.1$$

ここで、 $R = 8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ を代入して、

$$E_a \doteq 2.28 \times 10^4 \rightarrow \underline{2.3 \times 10^4 \text{ J/mol}}$$



図イ

発展 活性錯体

活性化状態では、分子内の結合が切れつつ分子間に新たな結合を形成するため、反応に関与する原子すべてが緩く結合した集団をつくっていると考えられる。このような集団を活性錯体という。

重要 触媒

反応前後で自身は変化せず、反応速度を大きくする物質を触媒という。活性化エネルギーを小さくするのみであるから、反応熱の変化や平衡の移動がないことに留意する。

発展 アレニウスの式

反応速度式の反応速度定数 k と絶対温度 T との間には、気体定数 R 、活性化エネルギー E_a 、比例定数 A として、次式が成り立つ。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

この式をアレニウスの式という。辺々の自然対数をとると、

$$\log_e k = -\frac{E_a}{RT} + \log_e A$$

となり、 $\log_e A = C$ とすることで設問文の⑤式を得る。

3 | 無機物質 (25 点)

解答・記点

問1 **3**

3 点

問2 $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

3 点

問3 (1) **工** $\frac{1}{2}$ **オ** $\frac{3}{2}$

3 点 (完解)

(2) 63 g

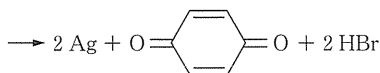
3 点

問4 激しくなり、自由電子の移動を妨げる (17 字)

3 点

問5 $2 \text{AgBr} + \text{H}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{H}$

3 点



問6 **カ** H_2S **キ** Ag_2S

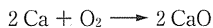
4 点 (各2)

問7 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

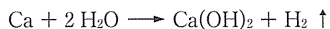
3 点

●解説

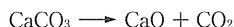
問1 カルシウムは、周期表の2族に属する元素で、アルカリ土類金属元素の一つである。カルシウムはイオン化傾向が大きく、その単体は反応性が高い。酸素とは、次のように反応する。



また、水とは、水素を発生しながら次のように反応する。

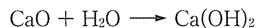


炭酸カルシウムを900℃以上に加熱すると、熱分解が起こり、酸化カルシウムへと変化する。



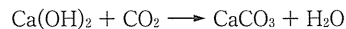
生じた酸化カルシウム CaO は、水や二酸化炭素と反応しやすいこともあり、生石灰ともよばれる。

酸化カルシウムの粉末に水を混ぜると、水と反応して水酸化カルシウムとなる。



生石灰が水と反応して生じた水酸化カルシウムは、消石灰ともよばれる。したがって、正解は**3**となる。

問2 水酸化カルシウム Ca(OH)_2 に粘着剤などを混合したものが漆喰である。漆喰は、長期間放置することで強度を増していく。これは、塩基性の強い水酸化カルシウムが、空気中の酸性酸化物である二酸化炭素と徐々に反応して、炭酸カルシウムに変化していくからである。この二酸化炭素と水酸化カルシウムの反応を化学反応式で表すと、次のようになる。



問3 (1) カルシウムの硫酸塩である硫酸カルシウムは、天然には二水和物として産出する。硫酸カルシウム二水和物を約120℃～140℃に加熱すると、水和水の一部を失う(図ア(図1)のAの間)。

重要 金属元素の炭酸塩

金属元素の炭酸塩の多くは、加熱すると、金属元素の酸化物と二酸化炭素に分解する。

参考 消和(消化)

酸化カルシウムが水と反応して水酸化カルシウムになることを消和(消化)という。

そのため、水酸化カルシウムは消石灰ともよばれる。

参考 漆喰

漆喰は、水酸化カルシウム Ca(OH)_2 に海藻からとった粘着剤(フノリ)やワラなどの繊維質を混ぜて水を加えて練ったものである。

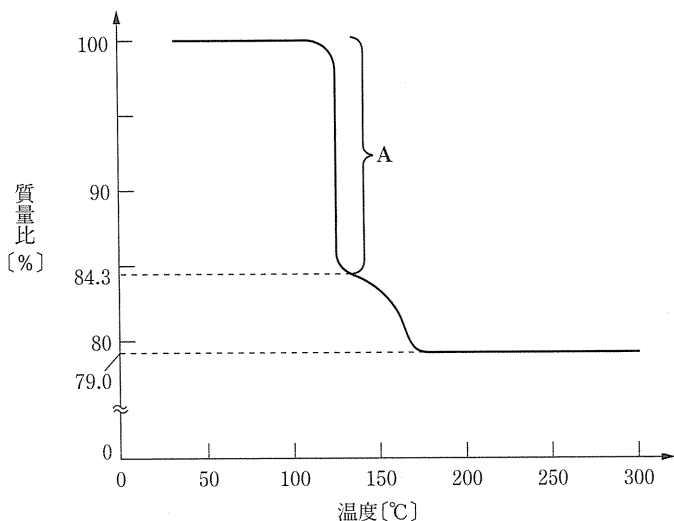
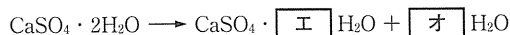


図 ア(図 1)



$\boxed{\text{工}} \cdot \boxed{\text{オ}}$ に入る係数を、それぞれ、 x 、 y とすると、 $\text{CaSO}_4 \cdot \boxed{\text{工}} \text{H}_2\text{O}$ の式量は、 $136 + 18x$ となり、

$$\frac{\text{CaSO}_4 \cdot \boxed{\text{工}} \text{H}_2\text{O}}{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{136 + 18x}{136 + 36} = \frac{84.3}{100}$$

$$x = \frac{899.6}{1800} \doteq \frac{1}{2}$$

また、 $x + y = 2$ より、 $y = 2 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$

したがって、正解は $\boxed{\text{工}} \frac{1}{2}$ 、 $\boxed{\text{オ}} \frac{3}{2}$

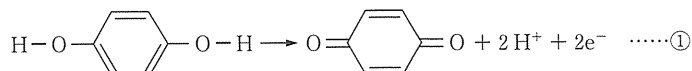
(2) 図1によると、200°Cで生じている固体物質の質量は、硫酸カルシウム二水和物の質量の79.0%になっている。したがって、200°Cで生じている固体物質を50g得るための硫酸カルシウム二水和物の質量は、次のように求めることができる。

$$50 \text{ g} \times \frac{100}{79.0} = 63.2 \dots \text{ g} \Rightarrow \underline{63 \text{ g}}$$

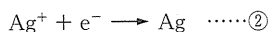
なお、200°Cで生じている固体物質は硫酸カルシウム無水塩 CaSO_4 (硬セッコウ) である。硫酸カルシウム無水塩 (硬セッコウ) は、加熱温度により性質が異なり、セメントの原料などに用いられている。

問4 金属は電気伝導性をもつが、これは、自由電子が金属の結晶中を移動して電気を伝えるからである。金属が高温になると、金属原子の振動が激しくなり、自由電子の移動を妨げるので、高温ほど電気伝導性は小さくなる。

問5 ヒドロキノン $\text{H}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{H}$ は、還元作用を示す有機化合物で、まず、二つの $-\text{OH}$ からそれぞれ H^+ が電離して2価の陰イオンとなり、それが e^- を奪われて p -ベンゾキノン $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ に変化することで還元剤としてはたらく。



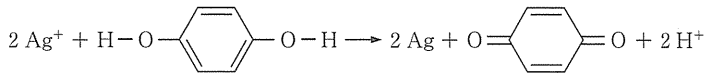
一方、 AgBr 中の Ag^+ は、次のように還元されて、 Ag に変化する。



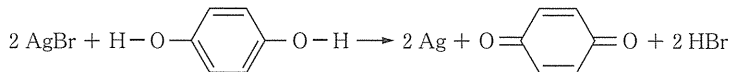
参考 焼きセッコウ

硫酸カルシウム二水和物を約120°C～140°Cに加熱して得られた硫酸カルシウム $\frac{1}{2}$ 水和物は、焼きセッコウともよばれる。焼きセッコウは、白色の粉末で、適量の水と混合すると、わずかに体積を増しながら硬化し、再び硫酸カルシウム二水和物(セッコウ)となる。そのため、建築材料・医療用ギブス・セッコウ像などに使用されている。

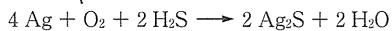
① + ② × 2 より,



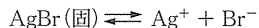
両辺に 2Br^- を加えて整理すると、次式が得られる。



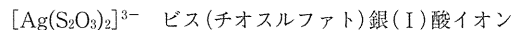
問6 銀の単体は、湿った空气中で、火山ガスに含まれる硫化水素 H_2S と反応して、黒色の硫化銀 Ag_2S になる。この変化を化学反応式で表すと、次のようになる。



問7 AgBr は水に難溶性であるが、



の平衡を形成して、わずかに溶解する。ここに、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ を加えると、 Ag^+ は $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ と安定な錯イオン $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ を生成するので、上の平衡が右に移動して、水に溶解させることができる。本問では、生じた錯イオンが3価の陰イオンであることや、 Ag^+ が中心金属のイオンのときの配位数が2であることから、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が2個配位した、



を導き出せる。なお、 AgBr が $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ となって溶解する反応は、次のようになる。



4 | 有機化合物 (25 点)

解答・配点

問1 ア 6 イ 7 ウ 3

3点(各1)

問2 884

2点

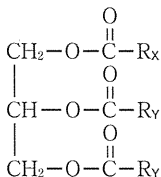
問3 S $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$

3点

U $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

3点

問4



3点

問5 2

1点

問6 オ 4 カ 5

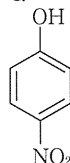
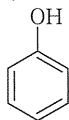
2点(各1)

問7 a 3 b 14

2点(完解)

問8

6点(各3)



●解説

問1 常温で固体である油脂は脂肪とよばれ、それを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸(ア6)が多い。一方、常温で液体である油脂は脂肪油とよばれ、それを構成する脂肪酸は不飽和脂肪酸(イ7)が多い。また、脂肪油に水素を付加すると固体の油脂に変化

し、このときに得られる固体の油脂を**硬化油** (→3) とよぶ。

問2 与えられている反応式から油脂と水酸化ナトリウム NaOH (モル質量 40 g/mol) は 1 : 3 の物質量の比で反応することがわかる。したがって、**実験1**の結果から、油脂Aの分子量を M とすると、次の式が成り立つ。

$$\frac{2.21}{M} \times 3 = \frac{300 \times 10^{-3}}{40}$$

$$M = 884$$

問3 **実験1**から油脂Aを加水分解すると脂肪酸X, Yが得られることがわかる。また、**実験2**および**実験3**から油脂Aに水素 H_2 を付加して得られる油脂Bを加水分解すると、脂肪酸としてYのみが得られることから、Yは飽和脂肪酸であることがわかる。したがって、表1よりYは、**パルミチン酸** $C_{15}H_{31}COOH$, もしくは**ステアリン酸** $C_{17}H_{35}COOH$ である。

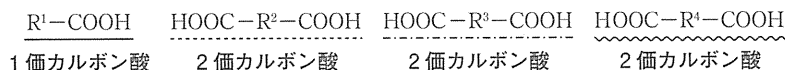
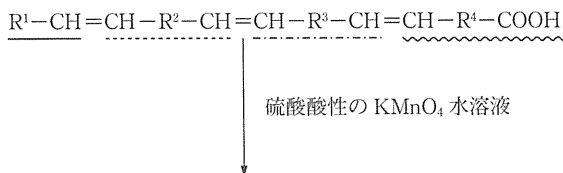
実験2の結果から、1分子の油脂Aに含まれる $C=C$ の数を x 個とすると、油脂Aの物質量と付加した H_2 の物質量との間には次のような関係式が成り立つ。

$$\frac{44.2}{884} \times x = \frac{3.36}{22.4} \quad x = 3$$

この数は油脂Aを構成する脂肪酸に含まれる $C=C$ の数の和に等しい。

実験1から油脂Aを構成する脂肪酸はXとYの2種類が存在し、その物質量が 1 : 2 であること、Yが飽和脂肪酸であることから、Xが $C=C$ を3個もつことがわかる。したがって、表1よりXは**リノレン酸** $C_{17}H_{29}COOH$ (分子量 278) である。

実験4において、不飽和脂肪酸Xに硫酸酸性の過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ 水溶液を作用させたとき、問題文で与えられた反応式から次のような反応が起こったと考えられる(図ア)。



図ア

いま、S (分子量 74), T (分子量 104), U (分子量 188) が 1 : 2 : 1 の物質量の比で得られており、これらは1価か2価のカルボン酸である。

カルボキシ基 $-COOH$ の式量が 45 であるから、分子量が 74 しかない S がカルボキシ基を二つもつことはなく、S は1価のカルボン酸と考えられる。S のカルボキシ基以外の式量は $74 - 45 = 29$ となるので、これに当てはまる炭化水素基は CH_3-CH_2- のみである。よって、S は CH_3-CH_2-COOH と決まり、また、T, U は2価カルボン酸となる。

T のカルボキシ基以外の式量は $104 - 45 \times 2 = 14$ となるので、当てはまる炭化水素基は $-CH_2-$ となる。よって、T は $HOOC-CH_2-COOH$ と決まる。同様に U の場合は、カルボキシ基以外の式量は $188 - 45 \times 2 = 98$ で、また、油脂を構成する脂肪酸は直鎖状であると考えられているので、当てはまる炭化水素基は、 $-(CH_2)_7-$ となる。したがって、U は、 $HOOC-(CH_2)_7-COOH$ と決まる。

問4 油脂Aの加水分解反応は次のように表される。



グリセリン

脂肪酸X, Yの化学式を、それぞれ R_xCOOH , R_yCOOH と表すと、**実験1**より、油脂Aには次の二つの構造異性体が考えられる(図イ)。油脂Aは分子内に不斉炭素原子をもつことから、油脂Aの構造は、図イの左側の構造と決まる。

重要 脂肪酸の融点

多くの不飽和脂肪酸は、炭素原子間の結合にシス形の炭素間二重結合が存在し、炭素鎖が折れ曲がっているため結晶を形成しにくい。そのため融点は飽和脂肪酸よりも低くなる。

重要 硬化油

不飽和脂肪酸で構成される液体の油脂に触媒を用いて水素を付加すると、構成する脂肪酸の多くが飽和脂肪酸となり、固体の油脂にかわる。このようにしてつくられた油脂を硬化油という。

[使用例] マーガリン

参考 油脂の分子量と炭素間二重結合の数の目安

◎けん化価

油脂 1g をけん化するのに必要な水酸化カリウム KOH の質量 [mg] の数値を、けん化価という。油脂 1 mol をけんするには、KOH (式量 56) が 3 mol 必要なので、油脂の平均分子量を \bar{M} とすると、けん化価は次のように表される。

$$\begin{aligned} \text{けん化価} \\ = 56 \times \frac{1}{\bar{M}} \times 3 \times 10^3 \end{aligned}$$

けん化価が大きほど油脂の平均分子量 \bar{M} は小さくなる。

◎ヨウ素価

油脂 100g に付加するヨウ素 I_2 の質量 [g] の数値を、ヨウ素価という。炭素間二重結合 1 個につき、1分子の I_2 (分子量 254) が必要なので、油脂の平均分子量を \bar{M} , 油脂 1分子中の炭素間二重結合の数を n 個とすると、次のようになる。

$$\text{ヨウ素価} = \frac{100}{\bar{M}} \times n \times 254$$

ヨウ素価が大きほど油脂中の炭素間二重結合の数は多くなる。

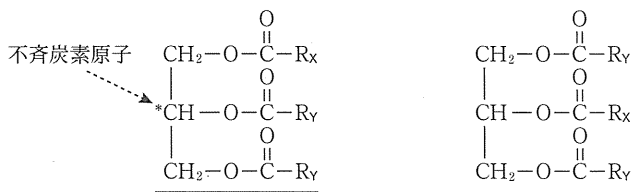


図 1

ちなみに、Yの分子量は、Aの分子量が884、水の分子量が18、グリセリンの分子量が92、X(リノレン酸)の分子量が278であることから、

$$\frac{884 + 3 \times 18 - 92 - 278}{2} = 284$$

となり、Yは、表1よりステアリン酸 $C_{17}H_{35}COOH$ と決まる。

なお、このような計算をしなくても、油脂Aに水素を付加して得られた油脂Bをけん化して得られる脂肪酸の塩がYの塩のみであったことから、YはXと同じ炭素数の飽和脂肪酸であるステアリン酸と決めることもできる。

以上より、油脂Aはステアリン酸2分子、リノレン酸1分子で構成される油脂であると考えられる。

問5・6 ニトロベンゼンをスズと濃塩酸で還元(下2)すると、アニリン塩酸塩が生成する。アニリンは酸化されやすく、さらし粉水溶液を加えると赤紫色(上4)に呈色し、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えると、黒色(下5)の沈殿(アニリンブラック)を生じる。

問7 化学反応によって、原子の数は変わらないので、a に当てはまる係数を a、b に当てはまる係数を b とすると、各元素の原子の数について次の式が成り立つ。

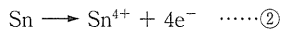
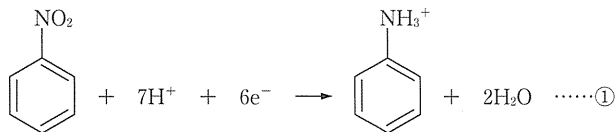
$$H \text{ 原子の数 (ベンゼン環中の H は除く) : } b \times 1 = 2 \times 3 + 4 \times 2$$

したがって、 $b = 14$

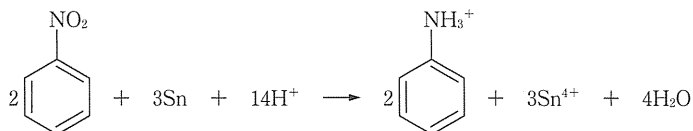
$$Cl \text{ 原子の数 : } b \times 1 = 2 \times 1 + a \times 4$$

ここで、 $b = 14$ なので、 $a = 3$ である。

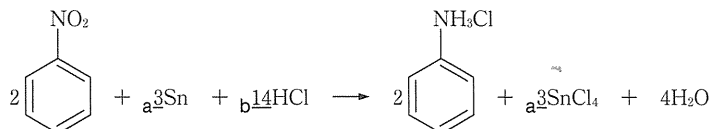
なお、ニトロベンゼンをスズと濃塩酸で還元する化学反応式は、一般には次の二つの e^- を含んだイオン反応式からつくることができる。



ここで、① $\times 2$ + ② $\times 3$ より e^- を消去すると、



となるので、両辺に 14Cl^- を加えて式を整理すると、

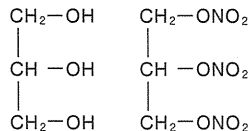


の化学反応式が得られる。

問8 アニリンの塩酸溶液に、氷冷しながら亜硝酸ナトリウム NaNO_2 水溶液を加えるとジアゾ化が起こり、塩化ベンゼンジアゾニウムが得られる。

参考 グリセリン

グリセリンは分子量92の3価アルコールである。グリセリンに濃硝酸と濃硫酸の混合物(混酸)を反応させると、硝酸エステルであるニトログリセリンが生成する。ニトログリセリンは爆薬や心臓病の薬として用いられる。



グリセリン ニトログリセリン

重要 不斉炭素原子と鏡像異性体

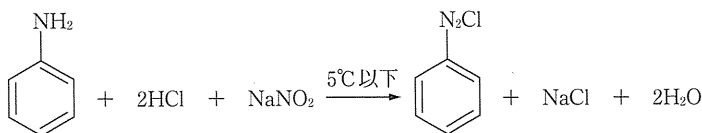
一つの炭素原子に4種類の異なる原子や原子団が結合している炭素原子を、不斉炭素原子という。不斉炭素原子をもつ化合物には原子または原子団の立体的な配置が異なり、互いに重ね合わせることでできない1対の異性体が存在する。これらは鏡に対する実物と鏡像の関係にあるので、互いに鏡像異性体という。

重要 アニリンの検出

- ・さらし粉水溶液を加えると、赤紫色に呈色する。
- ・硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えると、黒色沈殿(アニリンブラック)を生じる。

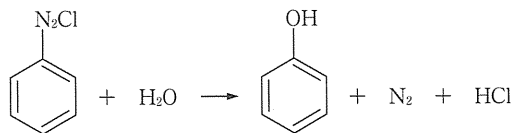
参考 アニリンの製法

ニトロベンゼンにスズ Sn と濃塩酸を加えて加熱すると、アニリン塩酸塩が生成する。これに水酸化ナトリウム水溶液を加えると水酸化ナトリウムよりも塩基性の弱いアニリンが遊離する(弱塩基の遊離)。工業的には Ni を触媒にして高温でニトロベンゼンを H_2 で還元して得ている。



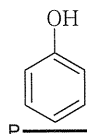
塩化ベンゼンジアゾニウム

塩化ベンゼンジアゾニウムを含む水溶液を加熱すると、

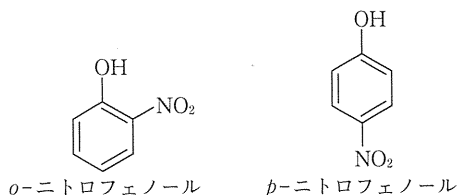


フェノール

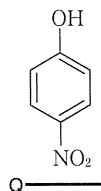
の反応が起こりフェノールが生じる。したがって、化合物Pの構造は、



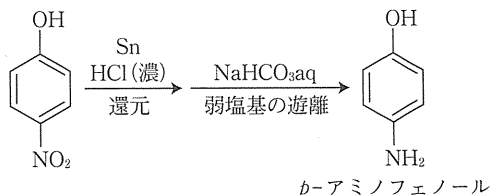
となる。-OH基はオルト位およびパラ位の置換反応を起こりやすくするため、濃硫酸がなくてもフェノールに20℃で希硝酸を加えるだけで、おもに、*o*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノールの二つの物質が生じる。



アセトアミノフェンはパラ位に置換基が結合しているので、二つの化合物の中で、化合物Qとして当てはまるものは、*p*-ニトロフェノール



と決まる。化合物Qのニトロ基をSnと濃塩酸で還元したのち、NaHCO₃と反応させることで、*p*-アミノフェノールが得られる。



この*p*-アミノフェノールに等物質量の無水酢酸(CH₃CO)₂Oを反応させると、-NH₂基の方が-OH基よりアセチル化されやすいので、-NH₂基がアセチル化されてアセトアミノフェンが合成される。

参考 芳香族化合物の配向性

ベンゼンの一置換体に、さらに置換反応を行わせようとする場合、すでに結合している置換基の性質により、二つ目の置換基の入りやすい位置が決まる。これを置換基の配向性という。

◎オルト・パラ配向性

-OH, -OCH₃, -NH₂, -CH₃, -Cl, -Brは置換反応がおもにオルト位、パラ位に起こる。

◎メタ配向性

-NO₂, -COOH, -SO₃Hは置換反応がおもにメタ位に起こる。

重要 アミドの生成

アミノ基をもつ化合物に無水酢酸を作用させるとアミノ基がアセチル化され、アミドを形成する。アミドはエステルと同様に酸または塩基を触媒に加水分解すると、もとのカルボン酸とアミンに戻すことができる。

