

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 鉄の製錬，イオンの性質，溶解度積

▶ 解答 ◀

| | | | | | | | | | | |
|----|-----|---|--------|-----|------------------------------------|---|---|---|---|---|
| I | 問1 | あ | アルミニウム | う | 鋼(鋼鉄) | | | | | |
| | 問2 | $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ | | | | | | | | |
| | 問3 | $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 2$ | | 問4 | 0.73 トン | | | | | |
| II | 問5 | え | 黄 | お | 黄緑 | か | 黄 | | | |
| | 問6 | 記号 | (ウ) | | | | | | | |
| | | 水溶液 D | 気 | 体 | が | 発 | 生 | し | た | 。 |
| | | 水溶液 E | 変 | 化 | な | し | 。 | | | |
| | 問7 | B, D, E | | | | | | | | |
| 問8 | (1) | $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ | | (2) | $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ | | | | | |

▶ 配点 ◀ (25点)

- I 問1 各2点×2 問2 2点 問3 2点 問4 3点
 II 問5 各1点×3 問6 3点 問7 2点(順不同) 問8 (1) 3点 (2) 3点

出題のねらい

- I 鉄の製錬に関する知識を確認するとともに、化学反応の量的関係に関する思考力を試す問題である。
 II イオンの性質に関する知識を確認するとともに、イオンの性質および難溶性の塩の溶解量に関する思考力を試す問題である。

解説

I

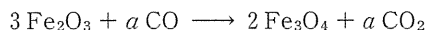
問1 知識・技能

あ 地殻中における元素を存在比(質量比)の大きい順に並べると、 $O > Si > Al > Fe > Ca > \dots$ である。Feは、地殻中では主に酸化物や硫化物として存在し、金属元素ではAlに次いで2番目に多い。

う 融解した銑鉄を転炉に入れて酸素を吹き込み、炭素の含有率を2~0.02%まで減らしたものを鋼(鋼鉄)という。

問2 知識・技能

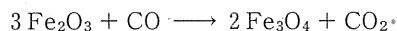
段階1で Fe_2O_3 がCOによって還元されて Fe_3O_4 に変化するとき、COは酸化されて CO_2 に変化する。化学反応式の両辺において各元素の原子の数は等しいから、Fe原子の数に注目して Fe_2O_3 の係数を3、 Fe_3O_4 の係数を2とする。また、C原子の数に注目してCOと CO_2 の係数をともに a とすると、



ここで、両辺のO原子の数に注目すると、

$$3 \times 3 + a = 4 \times 2 + 2 \times a \quad \text{よって、} a = 1$$

したがって、



問3 知識・技能

Fe_3O_4 1 molに含まれる Fe^{2+} を x (mol)、 Fe^{3+} を y (mol)とすると、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の物質量の和について、

$$x + y = 1 \text{ mol} \times 3 \quad \dots \text{①}$$

Fe_3O_4 1 molに含まれる O^{2-} は4 molであり、 Fe_3O_4 は全体で電気的に中性だから、

$$(+2) \times x + (+3) \times y + (-2) \times 4 \text{ mol} = 0 \quad \dots \text{②}$$

式①、②より、

$$x = 1 \text{ mol}, y = 2 \text{ mol}$$

したがって、 Fe_3O_4 を構成する Fe^{2+} と Fe^{3+} の物質量比は、 $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1 : 2$ である。

問4 思考力・判断力

式(iv)より、1 molの Fe_2O_3 から2 molのFeが生じるので、1.0トン(=1.0×10⁶ g)の Fe_2O_3 (式量160)から生じるFeの物質量は、

$$\frac{1.0 \times 10^6 \text{ g}}{160 \text{ g/mol}} \times 2 = 1.25 \times 10^4 \text{ mol}$$

得られる銑鉄の質量を w トン(= $w \times 10^6$ g)とすると、銑鉄に含まれるFeの含有率(質量パーセント)は、100% - 4.0% = 96.0%だから、Fe(式量56)の物質量について、

整理

銑鉄と鋼

銑鉄…鉄の製錬において、溶鉱炉からはじめに得られる鉄。炭素を約4%(質量パーセント)含み、硬くてもろい。純粋な鉄に比べ融点が低く、鋳物などに用いられる。

鋼…融解した銑鉄を転炉に入れて酸素を吹き込み、炭素の含有率を2~0.02%まで減らしたものの。硬くて粘り強く、建築素材や鉄道のレールなどに用いられる。

$$\frac{w \times 10^6 \text{ g} \times \frac{96.0}{100}}{56 \text{ g/mol}} = 1.25 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$w = 0.729 \div 0.73 \text{ (トン)}$$

II

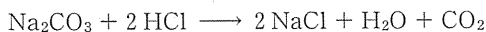
問5 知識・技能

え BaCl₂, AgNO₃, K₂CrO₄, Na₂CO₃, Na₂SO₄の水溶液のうち、有色であるものはK₂CrO₄水溶液のみで、その色は黄色である。これより、AはK₂CrO₄水溶液である。

お, **か** Ba²⁺を含む水溶液は黄緑色の炎色反応を示す。Na⁺を含む水溶液は黄色の炎色反応を示す。これより、B~Eのうち、炎色反応を示さないBはAgNO₃水溶液、黄緑色の炎色反応を示すCはBaCl₂水溶液、黄色の炎色反応を示すDおよびEの一方はNa₂CO₃水溶液、もう一方はNa₂SO₄水溶液である。

問6 思考力・判断力 表現力

Na₂CO₃は弱酸であるH₂CO₃からなる塩(弱酸の塩)だから、強酸であるHClを作用させると、次式の反応が起こってH₂CO₃が遊離するため、CO₂が発生する。

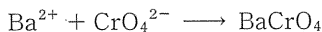


一方、Na₂SO₄は強酸であるH₂SO₄からなる塩(強酸の塩)だから、HClと反応しない。したがって、塩酸を加えると気体が発生するDがNa₂CO₃水溶液、変化がみられないEがNa₂SO₄水溶液とわかるので、水溶液Xとしては塩酸が適する。

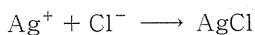
なお、Na₂CO₃水溶液、Na₂SO₄水溶液のそれぞれに水酸化ナトリウム水溶液や過酸化水素水を加えても反応は起こらず、変化はみられない。

問7 思考力・判断力

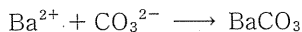
A(K₂CrO₄水溶液)にC(BaCl₂水溶液)を加えると、BaCrO₄の黄色沈殿が生じる。



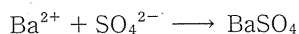
B(AgNO₃水溶液)にC(BaCl₂水溶液)を加えると、AgClの白色沈殿が生じる。



D(Na₂CO₃水溶液)にC(BaCl₂水溶液)を加えると、BaCO₃の白色沈殿が生じる。



E(Na₂SO₄水溶液)にC(BaCl₂水溶液)を加えると、BaSO₄の白色沈殿が生じる。



よって、A, B, D, EのそれぞれにCを加えたとき、白色の沈殿が生じるのはB, D, Eである。

整理

代表的な有色のイオン(水溶液中)

陽イオン

Fe²⁺(淡緑色), Fe³⁺(黄褐色),

Cu²⁺(青色)など

陰イオン

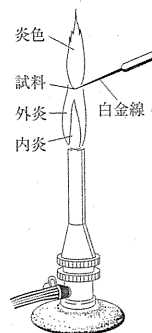
MnO₄⁻(赤紫色), Cr₂O₇²⁻(赤橙色),

CrO₄²⁻(黄色)など

整理

炎色反応

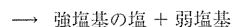
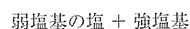
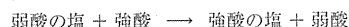
ある種の元素を含む物質を炎の中に入れると、炎がその元素特有の色を示すことがある。これを炎色反応という。



| 元素 | 炎色 |
|----|-------|
| Li | 赤 |
| Na | 黄 |
| K | 赤紫 |
| Ca | 橙赤 |
| Sr | 深赤(紅) |
| Ba | 黄緑 |
| Cu | 青緑 |

整理

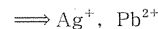
弱酸・弱塩基の遊離反応



整理

難溶性の塩の生成

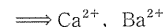
Cl⁻と沈殿を生成する主な陽イオン



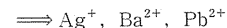
SO₄²⁻と沈殿を生成する主な陽イオン



CO₃²⁻と沈殿を生成する主な陽イオン



CrO₄²⁻と沈殿を生成する主な陽イオン



問8 思考力・判断力

(1) Ag_2CrO_4 1 mol が溶解すると、 Ag^+ 2 mol と CrO_4^{2-} 1 mol が生じる。 Ag_2CrO_4 の飽和水溶液のモル濃度を C_1 (mol/L) とすると、 Ag^+ と CrO_4^{2-} のモル濃度は、

$$[\text{Ag}^+] = 2C_1$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = C_1$$

Ag_2CrO_4 の飽和水溶液では $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}$ が成り立つので、

$$(2C_1)^2 \times C_1 = 4.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$$

$$C_1 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

よって、

$$[\text{Ag}^+] = 2C_1 = 2 \times 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(2) 混合後の水溶液の体積は 200 mL なので、 Ag_2CrO_4 の沈殿が生じないと仮定したときの Ag^+ と CrO_4^{2-} のモル濃度は、

$$[\text{Ag}^+] = \frac{4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L}}{\frac{200}{1000} \text{ L}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L}}{\frac{200}{1000} \text{ L}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

これより、

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L})^2 \times 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$= 8.0 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}^3 > K_{\text{sp}}$$

したがって、沈殿が生じないとした仮定は誤りであり、実際は Ag_2CrO_4 の沈殿が生じる。

Ag^+ がすべて Ag_2CrO_4 として沈殿したとすると、各イオンのモル濃度は次のようになる。

| | | | | |
|-----|--|-------------------------------------|---|--|
| | $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons$ | 2Ag^+ | + | CrO_4^{2-} |
| 反応前 | | $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ | | $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ |
| 変化量 | | $-2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ | | $-2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{1}{2}$ |
| 反応後 | | 0 mol/L | | $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ |

しかし、実際には Ag_2CrO_4 はわずかに溶解し、 Ag^+ と CrO_4^{2-} が生じる。溶解した Ag_2CrO_4 のモル濃度を C_2 (mol/L) とすると、 Ag^+ と CrO_4^{2-} のモル濃度は、

$$[\text{Ag}^+] = 2C_2$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} + C_2$$

この水溶液では、過剰に存在する CrO_4^{2-} の共通イオン効果によって $C_2 < C_1 (= 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$ となる。つまり $C_2 \ll 1.0 \times 10^{-2}$

整理

溶解度積

難溶性の塩 A_mB_n が沈殿して溶解平衡の状態にあるとき、水溶液中の A^{n+} のモル濃度 $[A^{n+}]$ (mol/L) と、 B^{m-} のモル濃度 $[B^{m-}]$ (mol/L) には、次の関係が成立する。

$$A_mB_n(\text{固}) \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$$

$$K_{\text{sp}} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

ここで、 K_{sp} を溶解度積とよぶ。

整理

難溶性の塩 A_mB_n の沈殿生成の判定

A_mB_n が沈殿していないと仮定したときの $[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ の値を計算し、これと A_mB_n の溶解度積 K_{sp} との大小を比較する。

$[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n > K_{\text{sp}}$ のとき

⇒ 仮定は誤りで、 A_mB_n は沈殿する。

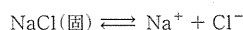
$[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \leq K_{\text{sp}}$ のとき

⇒ 仮定は正しく、 A_mB_n は沈殿しない。

整理

共通イオン効果

NaCl の飽和水溶液に HCl を吹き込むと、 HCl が電離することで $[\text{Cl}^-]$ が増加するため、次式の溶解平衡が左に移動し、 NaCl の固体が析出する。



このように、ある電解質の水溶液に、その電解質と共通するイオンを生じる別の物質を加えることで、もとの電解質の溶解度や電離度が小さくなる現象を共通イオン効果という。

mol/L なので、 CrO_4^{2-} のモル濃度は次のように近似できる。

$$[\text{CrO}_4^{2-}] \doteq 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

ここで、 $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}$ より、

$$(2C_2)^2 \times 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 4.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$$

$$C_2 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

よって、 Ag^+ のモル濃度は、

$$[\text{Ag}^+] = 2 \times 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

なお、 $C_2 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \ll 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ なので、

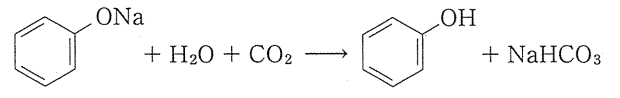
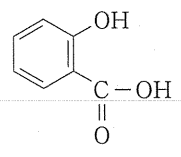
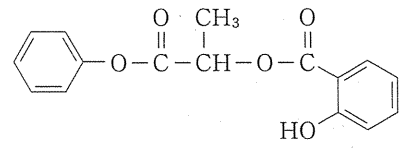
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} + 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\doteq 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

の近似は妥当である。

2 芳香族化合物, 糖類

解答

| | | | | | | | | | | | |
|-------|---|-----|---|----------|-----|------|-----|------|---|-----|----|
| 問1 | (エ) | 問2 | F | クメン | G | アセトン | | | | | |
| 問3 |  | | | | | | | | | | |
| I 問4 |  | 問5 | B, D | | | | | | | | |
| | | 問6 | $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | | | | | | | | |
| 問7 |  | | | | | | | | | | |
| II 問8 | (1) | あ | H | い | OH | う | OH | え | H | (2) | 4個 |
| 問9 | (エ) | 問10 | (1) | (ア), (エ) | (2) | (イ) | 問11 | 46 g | | | |

配点 (31点)

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

出題のねらい

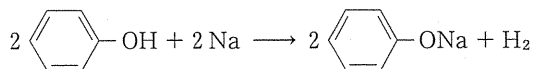
- I 芳香族化合物の性質や反応に関する知識を確認するとともに、芳香族化合物の構造決定を通して、思考力を試す問題である。
- II 単糖類, 二糖類, 多糖類に関する知識・技能を確認する問題である。

解説

I

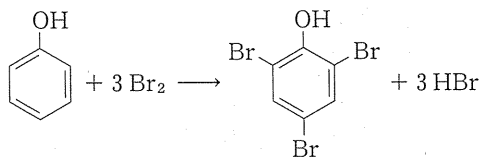
問1 知識・技能

- (ア) 正しい。フェノールは常温・常圧で固体(融点 41℃)である。
- (イ) 正しい。アルコールと同様に、フェノールは金属ナトリウムと反応して水素を発生し、ナトリウムフェノキシドになる。



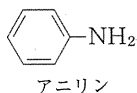
ナトリウム
フェノキシド

(ウ) 正しい。フェノールの水溶液に臭素水を加えると、2,4,6-トリプロモフェノールの白色沈殿が生じる。



2,4,6-トリプロモフェノール

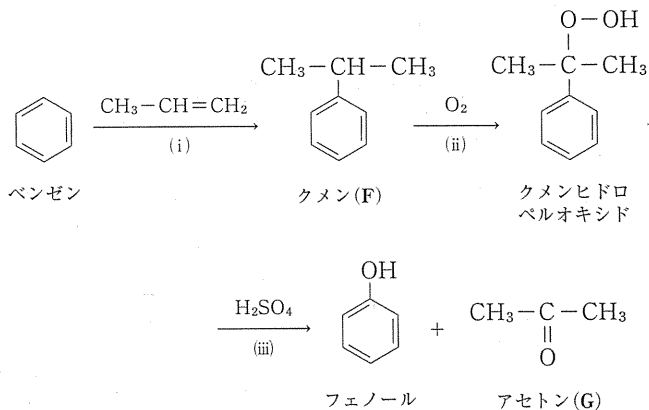
(エ) 誤り。フェノールにさらし粉水溶液を加えても赤紫色を呈さない。なお、アニリンにさらし粉水溶液を加えると、アニリンが酸化されて赤紫色を呈する。この反応はアニリンの検出に用いられる。



問2 **知識・技能**

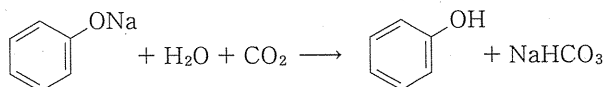
フェノールは、工業的には次の(i)～(iii)の工程からなるクメン法でおもに合成される。

- (i) 触媒を用いてベンゼンとプロピレンを反応させ、クメン(F)とする。
- (ii) クメンを酸素で酸化し、クメンヒドロペルオキシドとする。
- (iii) クメンヒドロペルオキシドを硫酸で分解し、フェノールとアセトン(G)を得る。



問3 **知識・技能**

フェノールは炭酸よりも弱い酸であるため、ナトリウムフェノキシドの水溶液にCO₂を通じると、フェノールが遊離する。



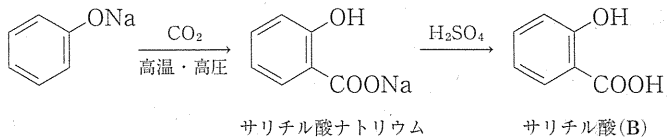
問4 **知識・技能**

ナトリウムフェノキシドとCO₂を高温・高圧下で反応させると、サリチル酸ナトリウムが生じる。これを希硫酸と反応させると、サリチル酸(B)が得られる。

整理

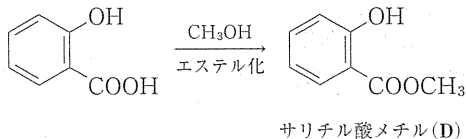
酸の強弱

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

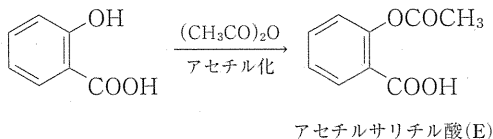


問5 知識・技能

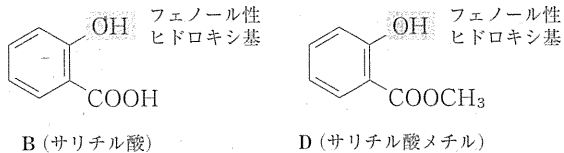
濃硫酸の存在下、サリチル酸(B)とメタノール CH_3OH を反応させると、カルボキシ基がエステル化されて、消炎鎮痛剤(塗布薬)として用いられるサリチル酸メチル(D)が生じる。



また、濃硫酸の存在下、サリチル酸(B)と無水酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ を反応させると、ヒドロキシ基がアセチル化されて、解熱鎮痛剤として用いられるアセチルサリチル酸(E)が生じる。

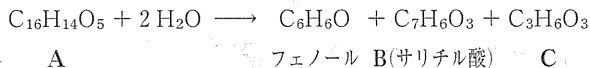


一般に、フェノール性ヒドロキシ基(ベンゼン環に直接結合したヒドロキシ基)をもつ物質は、塩化鉄(III)水溶液を加えると青～赤紫色を呈する。B、D、Eのうち、B(サリチル酸)およびD(サリチル酸メチル)はフェノール性ヒドロキシ基をもつので、塩化鉄(III)による特有の呈色反応を示す。



問6 思考力・判断力

1 mol の A(分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$) を加水分解すると、フェノール(分子式 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)、B(分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$)、C が 1 mol ずつ得られたことから、C の分子式は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ と決まる。

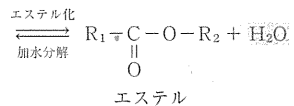
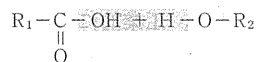


A は分子式が $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ であり、分子内にエステル結合を 2 つもつことから、A の加水分解生成物であるフェノール、B、C には合計で 2 つのカルボキシ基 $-\text{COOH}$ が含まれる。フェノールには $-\text{COOH}$ が含まれず、B には $-\text{COOH}$ が 1 つ含まれることから、C には $-\text{COOH}$ が 1 つ含まれることがわかる。C の分子式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ から $-\text{COOH}$ を除いた部分構造は $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ であり、さらに C が不斉炭素原子をもつことから、C は次の構造(乳酸)に決

整理

エステル

カルボン酸とアルコール(またはフェノール類)を混合し、濃硫酸を加えて加熱すると、カルボン酸とアルコールが縮合してエステルが生じる。この反応をエステル化という。一方、エステルに酸の水溶液を加えて加熱すると、カルボン酸とアルコールが生じる。この反応をエステルの加水分解という。

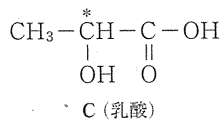


整理

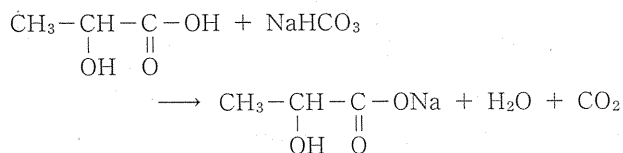
不斉炭素原子

炭素原子に 4 個の異なる原子や原子団が結合している場合、その炭素原子を不斉炭素原子という。

まる。なお、Cは不斉炭素原子を表す。

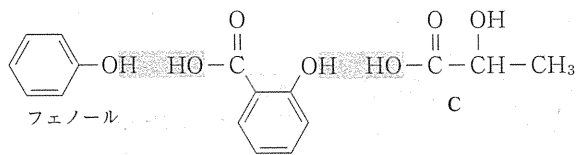


なお、CにNaHCO₃水溶液を加えると気体(CO₂)が発生することからも、Cが-COOHをもつことがわかる。CとNaHCO₃は次のように反応する。

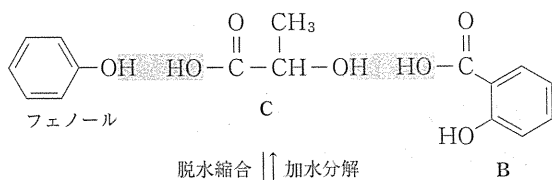
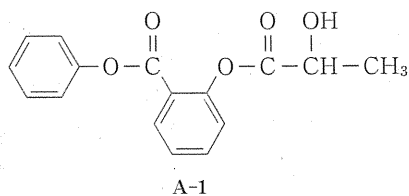


問7 思考力・判断力

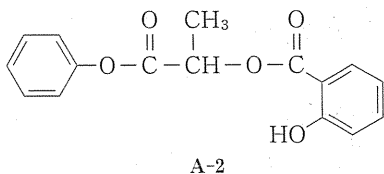
Aはエステル結合を2つもち、Aを加水分解したとき、フェノール、B(サリチル酸)、C(乳酸)が得られたことから、Aの構造としては次のA-1またはA-2が考えられる。



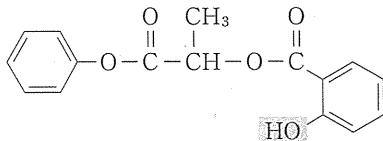
脱水縮合 ⇌ 加水分解



脱水縮合 ⇌ 加水分解



ここで、AにNaOH水溶液を加えると中和反応によって塩を生じることから、酸性の官能基(フェノール性ヒドロキシ基)をもつA-2がAと決まる。

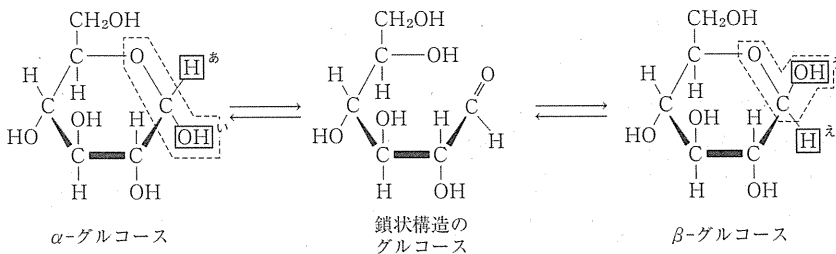


A フェノール性
ヒドロキシ基

II

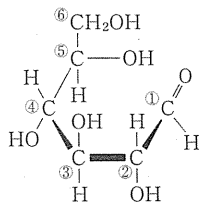
問8 知識・技能

(1) グルコースは、水溶液中で α -グルコース、鎖状構造のグルコース、 β -グルコースの平衡混合物として存在する。



なお、 α -グルコースおよび β -グルコースの破線で囲んだ部分のように、1つのC原子に-OHと-O-が1個ずつ結合した構造はヘミアセタール構造とよばれ、水溶液中でこの部分が開環して鎖状構造のグルコースに変化する。鎖状構造のグルコースはホルミル基(アルデヒド基)をもつため、還元性を示す。

(2) 鎖状構造のグルコースにおいて、2位、3位、4位、5位(次の図中の②、③、④、⑤)の4つのC原子が不斉炭素原子である。



なお、鎖状構造のグルコースには、上に示した構造(D-グルコースという)自身を含めて $2^4=16$ 種類の立体異性体が存在する。

問9 知識・技能

(ア) 正しい。デンプンは α -グルコースが縮合重合した構造をもつ多糖類である。

(イ) 正しい。デンプンは温수에可溶なアミロースと温水に難溶なアミロペクチンからなる。なお、アミロースは多数の α -グルコースが1位と4位のOH基で縮合した直鎖状の構造をもつ高分子であり、アミロペクチンは多数の α -グルコースが1位と4位のOH基で縮合するとともに、一部のグルコースが1位と6位のOH基でも縮合することで枝分かれした構造をもつ高分子である。

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。

(i) 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。

(ii) 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。

(ウ) 正しい。セルロースは植物の細胞壁の主成分であり、自然界に広く存在する。なお、セルロースは多数のβ-グルコースが1位と4位のOH基で縮合した直鎖状の構造をもつ高分子である。

(エ) 誤り。デンプンの水溶液にヨウ素溶液を加えると、デンプンのらせん構造にI₂分子が取り込まれることで青紫色を呈する(ヨウ素デンプン反応)が、セルロースはらせん構造をもたないため、ヨウ素デンプン反応を示さない。

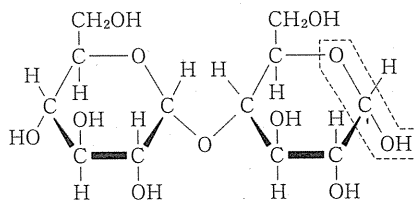
問10 知識・技能

(ア)マルトース、(イ)スクロース、(ウ)ラクトース、(エ)セロビオースは、いずれも分子式C₁₂H₂₂O₁₁で表される二糖類である。これらの二糖類について、構成する単糖類と還元性の有無についてまとめると、次の表のようになる。

| 名称 | 構成する単糖類 | 還元性 |
|--------|-----------------|-----|
| マルトース | グルコース 2 分子 | あり |
| スクロース | グルコース フルクトース | なし |
| ラクトース | ガラクトース グルコース | あり |
| セロビオース | グルコース 2 分子 | あり |

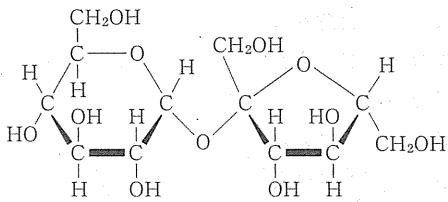
よって、1種類の単糖類からなるものは、(ア)マルトースおよび(エ)セロビオースである。また、フェーリング液を還元しないものは(イ)スクロースである。

なお、それぞれの二糖類の構造を以下に示す。マルトース、ラクトース、セロビオースは、ヘミアセタール構造(破線で囲んだ部分)をもち、水溶液中でこの部分が開環してホルミル基を生じるため、還元性を示す。一方、スクロースはヘミアセタール構造をもたず、水溶液中で開環することができないため、還元性を示さない。



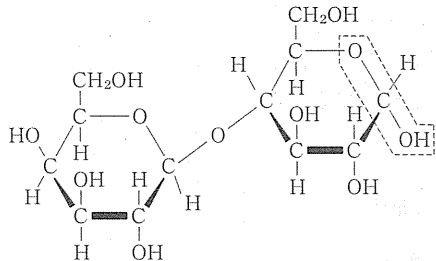
(ア) マルトース

(α-グルコースの1位の -OH と
他のグルコースの4位の -OH で縮合)



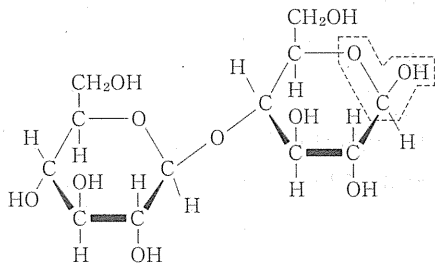
(イ) スクロース

(α -グルコースの1位の-OHと
五員環構造の β -フルクトースの2位の-OHで縮合)



(ウ) ラクトース

(β -ガラクトースの1位の-OHと
グルコースの4位の-OHで縮合)

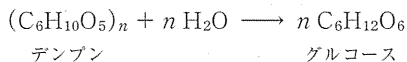


(エ) セロビオース

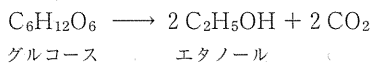
(β -グルコースの1位の-OHと
他のグルコースの4位の-OHで縮合)

問11 知識・技能

デンプンを希硫酸で完全に加水分解すると、1分子のデンプン(重合度 n)から n 分子のグルコースが生じる。



また、グルコースをアルコール発酵させると、1分子のグルコースから2分子のエタノールが生じる。



以上より、81 gのデンプン ($C_6H_{10}O_5$) _{n} (分子量 $162n$) から理論上得られるエタノール C_2H_5OH (分子量 46) の質量は、

$$46 \text{ g/mol} \times \frac{81 \text{ g}}{162n \text{ g/mol}} \times n \times 2 = 46 \text{ g}$$

3 電池, 電気分解

▶ 解答 ◀

| | | | | | |
|----|----|--|---|---------------------|--|
| I | 問1 | 陽極 | $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ | | |
| | | 陰極 | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | | |
| | 問2 | 0.45 L | 問3 | 0.30 mol/L | |
| II | 問4 | $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ | | | |
| | 問5 | 2.48 V | 問6 | (エ) | |
| | 問7 | (1) 4.1×10^{-2} V | (2) | 7.7×10^2 C | |

▶ 配点 ◀ (22点)

I 問1 各2点×2 問2 3点 問3 3点

II 問4 2点 問5 2点 問6 2点 問7 (1) 3点 (2) 3点

出題のねらい

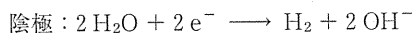
- I 水溶液の電気分解に関する知識・技能を確認する問題である。
 II 標準電極電位を題材とした思考力を試す問題である。

▶ 解説 ◀

I

問1 知識・技能

陽極(C)では Cl^- が酸化されて Cl_2 が発生し、陰極(Fe)では H_2O が還元されて H_2 が発生する。



問2 知識・技能

流れた電気量は、

$$0.50 \text{ A} \times (60 \times 64 + 20) \text{ s} = 1.93 \times 10^3 \text{ C}$$

よって、流れた e^- の物質量は、

$$\frac{1.93 \times 10^3 \text{ C}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.020 \text{ mol}$$

問1より、2 molの e^- が流れると、陽極では1 molの Cl_2 が、陰極では1 molの H_2 が発生するので、陽極および陰極で発生した気体の、 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における体積の合計は、

$$22.4 \text{ L/mol} \times \left(0.020 \text{ mol} \times \frac{1}{2} + 0.020 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \right) \\ = 0.448 \text{ L} \doteq 0.45 \text{ L}$$

整理

電気分解の電極

陽極：外部電源の正極に接続した電極。

酸化反応が起こる。

陰極：外部電源の負極に接続した電極。

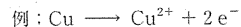
還元反応が起こる。

水溶液の電気分解の反応

陽極：

① 電極がPtまたはC以外のとき

⇒ 電極の金属が溶出



② 電極がPtまたはCのとき

(i) 水溶液中に Cl^- 、 Br^- 、 I^- があるとき

⇒ Cl_2 、 Br_2 、 I_2 が生成



問3 **知識・技能**

電気分解前に陰極側の NaOH 水溶液中に存在する OH⁻ の物質量は、

$$0.100 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} = 0.010 \text{ mol}$$

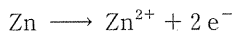
また、問1より、陰極では、2 mol の e⁻ が流れると 2 mol の水酸化物イオン OH⁻ が生成するので、電気分解によって生成した OH⁻ の物質量は 0.020 mol である。OH⁻ は陽イオン交換膜を通過せず、陰極側の水溶液中にとどまるので、電気分解後の陰極側の水溶液中の OH⁻ のモル濃度は、

$$\frac{0.010 \text{ mol} + 0.020 \text{ mol}}{\frac{100}{1000} \text{ L}} = 0.30 \text{ mol/L}$$

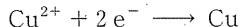
II

問4 **思考力・判断力**

電解液中の金属イオンのモル濃度がともに 1 mol/L の場合、標準電極電位 E⁰ が低い方の電極が負極となるので、図3の電池では Zn (-0.76 V) が負極、Cu (+0.34 V) が正極となる。この電池を放電させたとき、負極では Zn が酸化されて Zn²⁺ となる。



なお、正極では電解液中の Cu²⁺ が還元されて Cu が析出する。



この電池は、全体としてはダニエル電池と同じ構成であり、ダニエル電池に関する知識をもとに解答することもできる。

問5 **思考力・判断力**

問4と同様に考えると、Al (-1.68 V) が負極、Ag (+0.80 V) が正極となる。用いた2種類の金属の E⁰ の差が電池の起電力となるので、

$$+0.80 \text{ V} - (-1.68 \text{ V}) = 2.48 \text{ V}$$

問6 **思考力・判断力**

式(i)より、Zn の電極電位 E_{Zn} および Cu の電極電位 E_{Cu} は、それぞれの半電池の電解液中の金属イオンのモル濃度 [Zn²⁺]、[Cu²⁺] を用いて次のように表される。

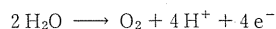
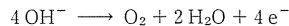
$$E_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E_{\text{Cu}} = +0.34 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log_{10} [\text{Cu}^{2+}]$$

正極と負極の電極電位の差が電池の起電力となるので、図3の電池の電解液のモル濃度を変更した場合の起電力は次のように表される。

(ii) 水溶液中に Cl⁻, Br⁻, I⁻ が
ないとき

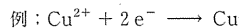
⇒ O₂ が発生



陰極:

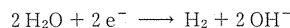
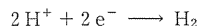
(i) 水溶液中に重金属イオン (Cu²⁺, Ag⁺ など) があるとき

⇒ 重金属の単体が析出



(ii) 水溶液中に重金属イオンがないとき

⇒ H₂ が発生



整理

電気量の求め方

n [mol] の電子が流れたときの電気量 Q [C] は、

$$Q [\text{C}] = F [\text{C/mol}] \times n [\text{mol}]$$

F: ファラデー定数

i [A] の電流が t [s] 流れたときの電気量 Q [C] は、

$$Q [\text{C}] = i [\text{A}] \times t [\text{s}]$$

$$\begin{aligned}
E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} &= +0.34 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log_{10} [\text{Cu}^{2+}] \\
&\quad - \left(-0.76 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}] \right) \\
&= 1.10 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \log_{10} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}
\end{aligned}$$

よって、起電力を大きくするには、 $[\text{Zn}^{2+}]$ を小さく、 $[\text{Cu}^{2+}]$ を大きくすればよく、(エ)が適切である。

問7 **思考力・判断力**

(1) 式(i)を用いると、図4の濃淡電池の左側(高濃度)の電極電位 $E_{\text{濃}}$ と右側(低濃度)の電極電位 $E_{\text{淡}}$ はそれぞれ次のように表される。

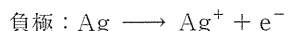
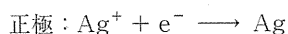
$$E_{\text{濃}} = +0.80 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{1} \log_{10} 0.200$$

$$E_{\text{淡}} = +0.80 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{1} \log_{10} 0.040$$

$E_{\text{濃}} > E_{\text{淡}}$ より、図4の濃淡電池は左側(高濃度)の電極が正極、右側(低濃度)の電極が負極となる。よって、この濃淡電池の起電力は、

$$\begin{aligned}
E_{\text{濃}} - E_{\text{淡}} &= \frac{0.059 \text{ V}}{1} \log_{10} \frac{0.200}{0.040} \\
&= 0.059 \text{ V} \times \log_{10} \frac{10}{2} \\
&= 0.059 \text{ V} \times (1 - 0.30) \\
&= 4.13 \times 10^{-2} \text{ V} \approx 4.1 \times 10^{-2} \text{ V}
\end{aligned}$$

(2) 図4の濃淡電池を放電させると、左側の電極(正極)では Ag^+ が還元されて Ag となり、右側の電極(負極)では Ag が酸化されて Ag^+ となる。よって、放電時に各電極で起こる変化は次のように表される。



Ag^+ は陰イオン交換膜を通過できないので、これらの反応によって正極側の電解液中の $[\text{Ag}^+]$ が減少し、負極側の電解液中の $[\text{Ag}^+]$ が増加し、両側の $[\text{Ag}^+]$ が等しくなったところで電位差が 0 V になり、放電が止まる。 1 mol の e^- が流れると、正極側で 1 mol の Ag^+ が減少し、負極側で 1 mol の Ag^+ が増加するので、それまでに流れた e^- の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、

$$\frac{0.200 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} - x}{\frac{100}{1000} \text{ L}} = \frac{0.040 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} + x}{\frac{100}{1000} \text{ L}}$$

$$x = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって、求める電気量は、

$$9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} \times 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 7.72 \times 10^2 \text{ C} \approx 7.7 \times 10^2 \text{ C}$$

4 反応速度, 化学平衡

▶ 解答 ◀

| | | |
|----|-----------------------|--------------|
| 問1 | (ア) | |
| 問2 | | |
| 問3 | $K = \frac{k_1}{k_2}$ | |
| 問4 | (1) 2.4 mol | (2) $K = 64$ |
| 問5 | HIの物質質量 (ウ) | v_1 (イ) |
| 問6 | 9.0 倍 | 問7 0.53 mol |

配点 (22点)

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

出題のねらい

H₂とI₂の反応を題材として、反応速度、化学平衡の法則、平衡移動の原理などに関する知識を確認するとともに、思考力、表現力を試す問題である。

解説

問1 知識・技能

一般に反応速度定数 k は、温度が高いほど、また、活性化エネルギーが小さいほど大きくなる。触媒は、活性化エネルギーの小さい別の経路で反応を進行させるので、触媒を用いた場合の k_1 は、触媒を用いなかった場合の k_1 より大きい。

参考

反応速度定数 k 、絶対温度 T 、活性化エネルギー E_a の間には、次の関係が成り立つことが知られている。この関係式をアレニウスの式という。

整理

活性化状態(遷移状態)

化学反応が進行するときに経由するエネルギーの高い不安定な状態。

活性化エネルギー

反応物を活性化状態にするために必要な最小のエネルギー。一般に、活性化エネルギーの大きい反応は反応速度が小さく、活性化エネルギーの小さい反応は反応速度が大きい。

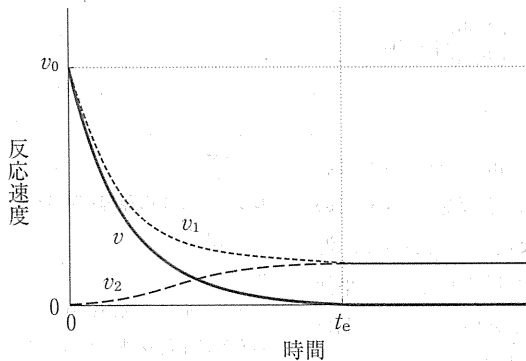
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(A: 反応に固有の定数, e: 自然対数の底, R: 気体定数)

問2 表現力

反応開始直後は $v_1 = v_0$, $v_2 = 0$, $v = v_1 - v_2 = v_0$ である。平衡状態に達するまでは、反応によって H_2 と I_2 が減少し、 HI が増加するので、時間の経過に伴って v_1 は減少し、 v_2 は増加する。その後、時間 t_e で平衡状態となり、 H_2 , I_2 , HI のモル濃度は変化しなくなる。このとき $v_1 = v_2$, $v = v_1 - v_2 = 0$ である。

したがって、 v_1 , v_2 , v と時間の関係を表すグラフの概形は次のようになる。



問3 知識・技能

平衡状態では $v_1 = v_2$ であるから、式(ii), (iii)より、

$$k_1 [H_2] [I_2] = k_2 [HI]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]} \quad \dots \textcircled{1}$$

また、化学平衡の法則より、式(i)の反応の平衡定数 K は、

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] [I_2]} \quad \dots \textcircled{2}$$

式①, ②より、

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

問4 思考力・判断力

(1) 反応開始時から状態1までに減少した H_2 の物質量を x [mol] とすると、反応の前後における各物質の物質量的変化は次のとおりである。

| | | | | | | |
|-----|--------------|---|--------------|----------------------|--------|----------|
| | H_2 | + | I_2 | \rightleftharpoons | $2 HI$ | 全体 |
| 反応前 | 1.50 mol | | 1.50 mol | | 0 | 3.00 mol |
| 変化量 | -x | | -x | | +2x | ±0 mol |
| 状態1 | 1.50 mol - x | | 1.50 mol - x | | 2x | 3.00 mol |

反応速度を変化させる要因

- ・濃度…反応物の濃度を大きくすると、単位時間あたりの粒子の衝突回数が増え、反応速度は大きくなる。
- ・温度…温度を高くすると、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ粒子の割合が増え、反応速度は大きくなる。
- ・触媒…触媒を加えると、活性化エネルギーが小さい経路で反応が進行し、反応速度は大きくなる。

整理

化学平衡(平衡状態)

可逆反応において、正反応の反応速度と逆反応の反応速度が等しくなり、みかけ上反応が停止している状態を、化学平衡の状態または平衡状態という。

整理

化学平衡の法則(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。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。

状態1において、混合気体中のHIのモル分率は0.800であるから、

$$\frac{2x}{3.00 \text{ mol}} = 0.800 \quad x = 1.20 \text{ mol}$$

したがって、状態1におけるHIの物質量は、

$$2 \times 1.20 \text{ mol} = 2.40 \text{ mol} = 2.4 \text{ mol}$$

なお、状態1におけるH₂およびI₂の物質量は、いずれも(1.50 mol - 1.20 mol) = 0.30 molである。

(2) 化学平衡の法則より、温度T[K]における式(i)の反応の平衡定数Kは、

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2.40 \text{ mol}}{V}\right)^2}{\frac{0.30 \text{ mol}}{V} \times \frac{0.30 \text{ mol}}{V}} = \left(\frac{2.40}{0.30}\right)^2 = 64$$

問5 思考力・判断力

式(i)の反応では、(左辺の気体分子の係数の和) = 1 + 1 = 2、(右辺の気体分子の係数の和) = 2であり、正反応、逆反応のいずれの反応が進行しても、気体分子の総数は変化しない。したがって、温度一定の条件で気体の体積を大きくして(圧力を低くして)も、平衡は移動しない。よって、状態2における各成分気体(H₂, I₂, HI)の物質量は、状態1における各成分気体の物質量と等しい。

一方、各成分気体の物質量は変化しないが、体積が大きくなるため、各成分気体のモル濃度は小さくなる。したがって、状態2におけるv₁は、状態1におけるv₁よりも小さくなる。

問6 思考力・判断力

状態1から温度と容積を一定に保ったまま6.00 molのHIを加えると、式(i)の平衡はHIを減少させる逆反応の方向に移動する。状態1から状態3になるまでに増加したH₂の物質量をy[mol]とすると、反応の前後における各物質の物質量の変化は次のとおりである。

| | H ₂ | + | I ₂ | ⇌ | 2 HI | 全体 |
|----------|----------------|---|----------------|---|---------------|----------|
| 状態1 | 0.30 mol | | 0.30 mol | | 2.40 mol | 3.00 mol |
| HIを加えた直後 | 0.30 mol | | 0.30 mol | | 8.40 mol | 9.00 mol |
| 変化量 | +y | | +y | | -2y | ±0 mol |
| 状態3 | 0.30 mol + y | | 0.30 mol + y | | 8.40 mol - 2y | 9.00 mol |

T[K]における式(i)の反応の平衡定数はK=64なので、化学平衡の法則より、

整理

ルシャトリエの原理(平衡移動の原理)

一般に、平衡が成立しているときの条件を変えると、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。また、触媒の有無は平衡移動に無関係である。

- ・温度を上げると、吸熱方向に平衡が移動する。
- ・物質を加えて濃度を増大させると、その物質が反応して減少する方向に平衡が移動する。
- ・気体を圧縮して圧力を大きくすると、気体の総物質量が減少する方向に平衡が移動する。

なお、上記の条件を逆に変化させた場合、平衡が移動する方向はそれぞれ逆になる。

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K$$

$$\frac{\left(\frac{8.40 \text{ mol} - 2y}{V}\right)^2}{\frac{0.30 \text{ mol} + y}{V} \times \frac{0.30 \text{ mol} + y}{V}} = 64$$

$$\left(\frac{8.40 \text{ mol} - 2y}{0.30 \text{ mol} + y}\right)^2 = 64$$

8.40 mol - 2y > 0, 0.30 mol + y > 0 より,

$$\frac{8.40 \text{ mol} - 2y}{0.30 \text{ mol} + y} = 8.0 \quad y = 0.60 \text{ mol}$$

したがって、状態 3 における H₂ および I₂ の物質量はいずれも (0.30 mol + 0.60 mol =) 0.90 mol であり、HI の物質量は (8.40 mol - 2 × 0.60 mol =) 7.20 mol である。

温度が一定のとき、反応速度定数 k_1 は一定なので、求める値は、

$$\frac{v_{1(\text{状態 3})}}{v_{1(\text{状態 1})}} = \frac{k_1 \times \frac{0.90 \text{ mol}}{V} \times \frac{0.90 \text{ mol}}{V}}{k_1 \times \frac{0.30 \text{ mol}}{V} \times \frac{0.30 \text{ mol}}{V}} = 9.0 (\text{倍})$$

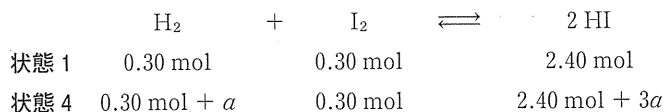
別解

状態 1 から、温度および容積を一定に保ったまま、6.00 mol の HI を加えたのち、式 (i) の反応が完全に左に進行したと仮定すると、容器内に 4.50 mol の H₂ と 4.50 mol の I₂ のみが存在することになる。このとき容器内に存在する H₂ および I₂ の物質量は、いずれもはじめに封入した H₂ および I₂ の物質量の $\left(\frac{4.50 \text{ mol}}{1.50 \text{ mol}} =\right)$ 3.00 倍であるから、状態 3 における H₂ および I₂ の物質量は、状態 1 における H₂ および I₂ の物質量に比べていずれも 3.00 倍になり、モル濃度もいずれも 3.00 倍になる。したがって、求める値は、

$$\frac{v_{1(\text{状態 3})}}{v_{1(\text{状態 1})}} = 3.00 \times 3.00 = 9.00 \div 9.0 (\text{倍})$$

問 7 思考力・判断力

状態 4 における I₂ の物質量が状態 1 における I₂ の物質量と等しいことから、H₂ と HI を加えても、式 (i) の反応はみかけ上進行しなかったことがわかる。



T[K] における式 (i) の反応の平衡定数は $K = 64$ なので、化学平衡の法則より、

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K$$

$$\frac{\left(\frac{2.40 \text{ mol} + 3a}{V}\right)^2}{\frac{0.30 \text{ mol} + a}{V} \times \frac{0.30 \text{ mol}}{V}} = 64$$

$$(2.40 \text{ mol} + 3a)^2 = 64 \times (0.30 \text{ mol} + a) \times 0.30 \text{ mol}$$

$$3a^2 - 1.60 \text{ mol} \times a = 0$$

$$a(3a - 1.60 \text{ mol}) = 0$$

$a > 0$ より,

$$3a - 1.60 \text{ mol} = 0$$

$$a = \frac{1.60 \text{ mol}}{3} = 0.533 \text{ mol} \approx 0.53 \text{ mol}$$