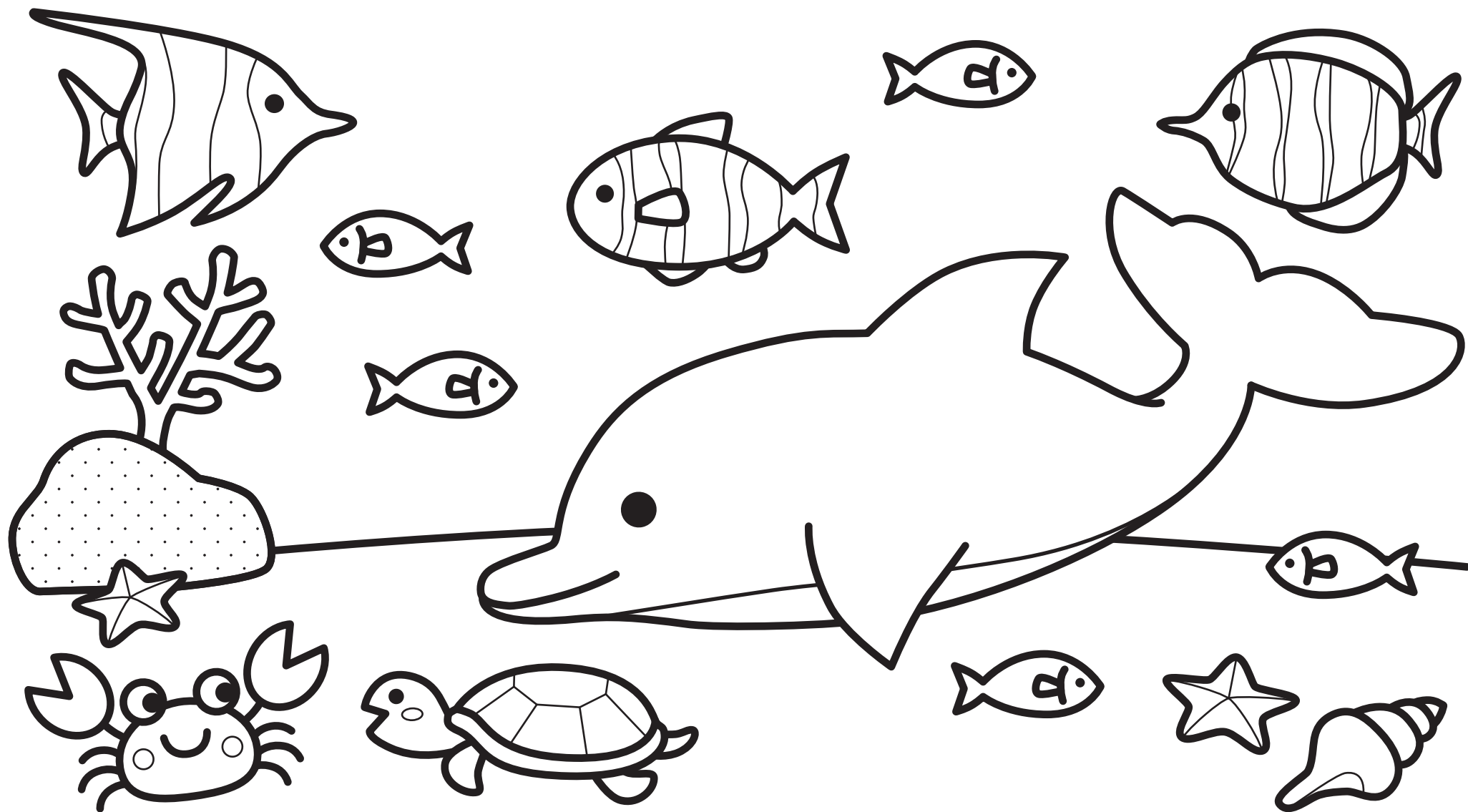


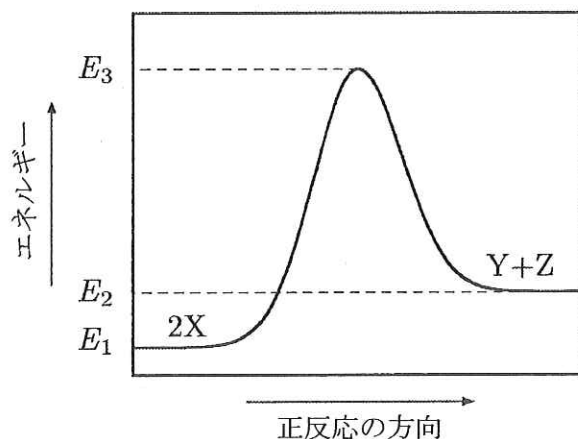
夏期講習2023 化学2日目



# 化 学

必要であれば，原子量として  $H=1.00$ ， $C=12.0$ ， $N=14.0$ ， $O=16.0$ ， $Na=23.0$ ， $P=31.0$ ， $S=32.0$  を用いなさい。また， $0^{\circ}\text{C}$  を  $273\text{ K}$  とし，気体定数  $R$  を  $8.314\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  とする。

[II] 下の図は、ある気体の反応(1)について、反応経路とエネルギーの関係を示したものである。



図の中の  $E_1$  は反応(1)の反応物(2X)がもつエネルギー、 $E_2$  は生成物(Y+Z)がもつエネルギー、 $E_3$  は活性化状態のエネルギーである。この反応の正反応と逆反応の速度定数を、それぞれ  $k_f$  および  $k_r$  とし、活性化エネルギーを  $E_{af}$  および  $E_{ar}$  とすると、

$$\log_{10} k_f = -\frac{E_{af}}{2.303RT} + \log_{10} A_f$$

$$\log_{10} k_r = -\frac{E_{ar}}{2.303RT} + \log_{10} A_r$$

の関係が成立する。ただし、 $T$  は絶対温度、 $R$  は気体定数、 $A_f$  と  $A_r$  は定数であり、 $E_{af}$ 、 $E_{ar}$ 、 $A_f$ 、 $A_r$  は温度によって変化しないものとする。この反応について、図をもとにして問いに答えなさい。

問1  $E_{af}$  を、 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  のうち必要な記号を用いて式で書きなさい。

問2  $E_{ar}$  を、 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  のうち必要な記号を用いて式で書きなさい。

問3 反応熱を  $Q$  とし、熱化学方程式を  $X = \frac{1}{2}Y + \frac{1}{2}Z + Q$  と定義すると、 $Q$  はどのような式で表されますか。 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  のうち必要な記号を用いて書きなさい。

問4 280 K と 320 K において、正反応の速度のみを測定したところ、この温度上昇によって反応速度は 10.0 倍に増加した。 $E_{af}$  は何 kJ/mol ですか。有効数字 3 桁で書きなさい。

問5 反応(1)の濃度平衡定数  $K_c$  は次の式で表すことができる。

$$K_c = \frac{k_f}{k_r}$$

この関係を用いて  $\log_{10} K_c$  を  $T$ ,  $R$ , および問3で定義された  $Q$  を含む式で書きなさい。

問6 次のうち、反応温度を上げたときの変化として正しいものの番号をすべて書きなさい。

1. 平衡は右に移動するが、 $K_c$  は変化しない。
2. 平衡は左に移動するが、 $K_c$  は変化しない。
3.  $K_c$  は増加する。
4.  $K_c$  は減少する。
5.  $k_f$  と  $k_r$  は変化しない。
6.  $k_f$  は増加するが、 $k_r$  は減少する。
7.  $k_f$  は減少するが、 $k_r$  は増加する。
8.  $k_f$  と  $k_r$  はともに増加するが、その増加の割合は  $k_f$  の方が大きい。
9.  $k_f$  と  $k_r$  はともに増加するが、その増加の割合は  $k_r$  の方が大きい。
10.  $k_f$  と  $k_r$  はともに減少するが、その減少の割合は  $k_f$  の方が大きい。
11.  $k_f$  と  $k_r$  はともに減少するが、その減少の割合は  $k_r$  の方が大きい。

## 化学問題 Ⅲ

次の文章(a), (b)を読んで, 問1~問6に答えよ。解答は所定の解答欄に記入せよ。  
 ただし, 問題文中のLはリットルを表す。また, 分子Xについての表記[X]は mol/Lを単位としたXのモル濃度である。Xの生成あるいは分解の速度は[X]の変化速度として規定でき, mol/(L・s)を単位とする。ここでsは秒を表す。窒素酸化物, 酸素, アルゴンはすべて気体状態にあり, 理想気体とみなせる。(a)および(b)それぞれにおいて, 書かれている反応以外は起こらないものとする。

- (a) 二酸化窒素とその2分子が結合した四酸化二窒素の間には, 式(1)の平衡反応が成り立つ。



図1のように, 円筒型の密閉真空容器があり, 内部は気体が透過できない壁で部屋Aおよび部屋Bに仕切られている。部屋Aおよび部屋Bの容積はそれぞれ $V_A$  (L)および $V_B$  (L)であり, それらの和は一定で $V$  (L)である。壁は左右になめらかに動き, 任意の場所で固定することもできる。容器内の温度を常に一定に保ったまま, 次の一連の実験1~実験4を行った。

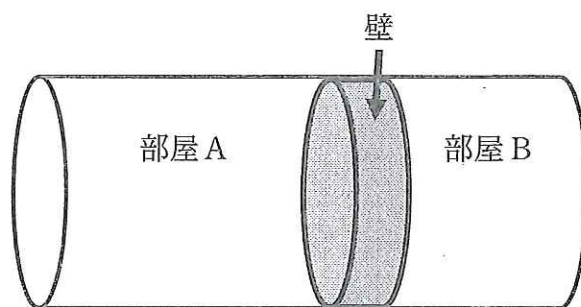


図1

## 実験 1

壁を容器の中央で固定し、部屋 A のみに  $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  の混合気体を入れた。その後しばらくして平衡に到達し、部屋 A の全圧は  $p$  (Pa) に、 $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  のそれぞれの物質量は  $x$  (mol) および  $y$  (mol) になった。このとき、式(1)の反応の平衡定数  $K$  は、 $x$ ,  $y$ ,  $V$  を用いて  [L/mol] と表される。また、モル濃度の代わりに平衡状態のそれぞれの気体の分圧を用いて平衡定数を表すことができ、これを圧平衡定数  $K_P$  とよぶ。 $K_P$  は、 $x$ ,  $y$ ,  $p$  を用いて  [1/Pa] と表される。

## 実験 2

続いて、実験 1 で最初に部屋 A に入れたのと同じ組成を有する混合気体を、全物質で  倍だけ部屋 B に入れた。そして、壁の固定を外したところ、容積の比が  $V_A : V_B = 5 : 2$  となって新しい化学平衡に到達した。

## 実験 3

さらに、実験 2 の平衡状態にあった壁を少し右側に移動させてから再び固定したところ、部屋 A の混合気体の式(1)で表される平衡は {エ : 1. 右, 2. 左} 側に移動した。

## 実験 4

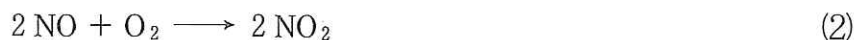
最後に、実験 3 の平衡状態において壁を固定したままで、アルゴンを部屋 A に加えて部屋 A の全圧を増加させ、放置した。このときアルゴンを加える前の状態と比べて、部屋 A の  $\text{N}_2\text{O}_4$  の分圧は {オ : 1. 大きくなり, 2. 変わらず, 3. 小さくなり}, その物質量は {カ : 1. 増加した, 2. 変わらなかった, 3. 減少した}。

問 1 ,  にあてはまる適切な式を記せ。

問 2  にあてはまる数値を答えよ。

問 3 {エ} ~ {カ} について、{ } 内の適切な語句を選び、その番号を解答欄に記入せよ。

- (b) 二酸化窒素を生成する反応の一つに、式(2)に記す一酸化窒素の酸化反応がある。

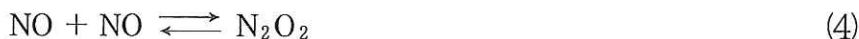


① 化学反応の速度は温度上昇とともに増大するのが通常である。しかし、それとは逆に、気相における式(2)の反応では、ある温度範囲においては温度上昇とともに反応速度が低下する。この反応速度  $v$  は  $\text{NO}_2$  の生成速度であり、反応物の濃度を用いて、

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (3)$$

のように表されることが実験的にわかっている。ここで、 $k$  は反応速度定数である。

以下では、上記の  $v$  の一見異常な温度依存性を説明する機構の一つについて考察する。それは、式(2)の反応が次の式(4)と式(5)に記した二段階の素反応によって進む機構である。



式(4)の正・逆反応における  $\text{N}_2\text{O}_2$  の生成速度  $v_1$  と分解速度  $v_2$ 、および式(5)における  $\text{NO}_2$  の生成速度  $v_3$  は、それぞれ

$$v_1 = k_1[\text{NO}]^2, \quad v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2], \quad v_3 = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \quad (6)$$

と表され、 $v_1$  と  $v_2$  は  $v_3$  よりも充分に大きいものとする。すなわち、式(5)の反応によって  $\text{N}_2\text{O}_2$  が消費されても、式(4)の平衡が速やかに達成されるものとする。このとき、式(4)の反応の平衡定数  $K$  および式(2)の反応の速度定数  $k$  を、 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$  を用いて表すと、 $K = \boxed{\text{キ}}$ 、 $k = \boxed{\text{ク}}$  となる。これらの単位は、 $K$  につ

いては  $L/mol$ ,  $k$  については  $L^2/(mol^2 \cdot s)$  である。

次に温度依存性について考える。素反応の速度定数  $k_1, k_2, k_3$  は、下線部①に従うような通常の温度依存性を示すものと考えてよい。このとき、式(4)の正反応が ケ 反応であるとすれば、圧力一定のもとで温度上昇とともに式(4)の平衡は左側に移動するので、ある条件のもとで、全反応としての式(2)の反応速度  $v$  が温度上昇とともに低下することを説明できる。

ここで、下線部③が成り立つ条件において、 $K$  と  $k_3$  の温度依存性を比較するグラフとして適切なものを図2の㉞~㉟の中から選ぶ問題を考えてみよう。グラフの横軸は絶対温度  $T$  の逆数を表し、縦軸は  $\log_{10}(K/K_0)$  または  $\log_{10}(k_3/k_0)$  を同一目盛りで表している。 $K_0, k_0$  は、ある温度  $T_0$  における  $K$  と  $k_3$  の値とする。まず、グラフ コ は下線部②に適さないので除外され、残りのグラフのうち、下線部③に適するものはグラフ サ である。

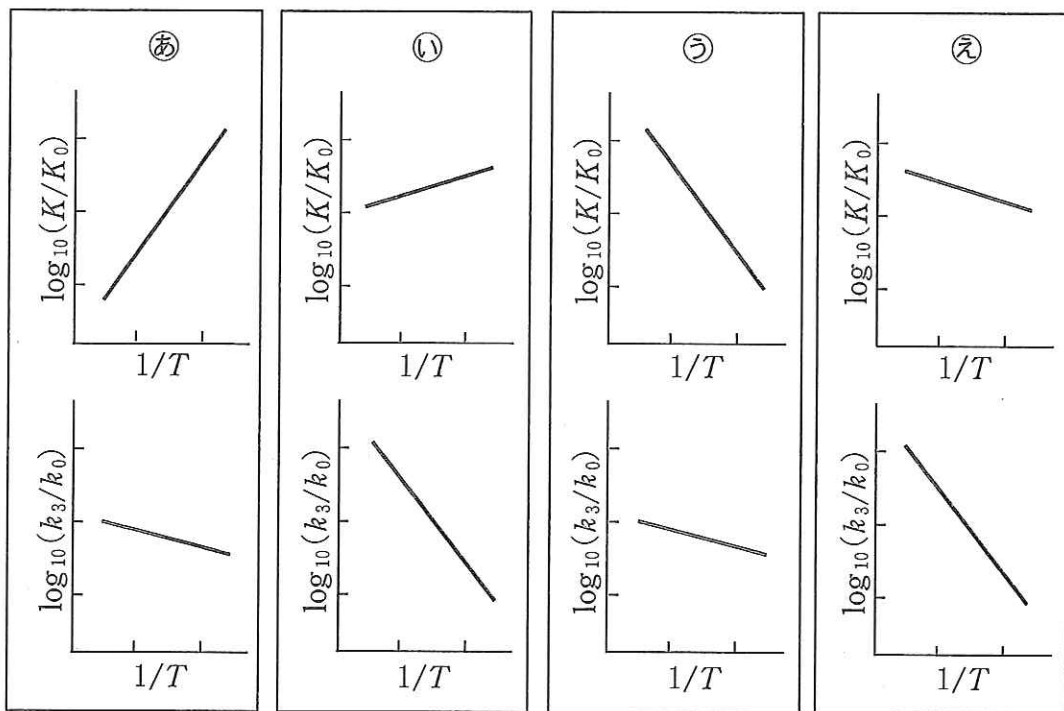


図2

問4 キ, ク の空欄を埋めて式を完成させよ。



問 5  にあてはまる適切な語句を答えよ。

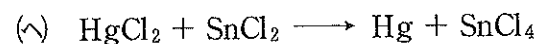
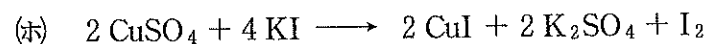
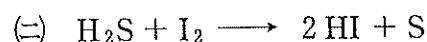
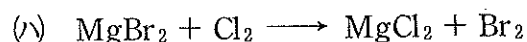
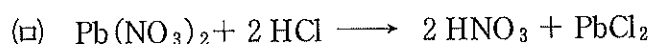
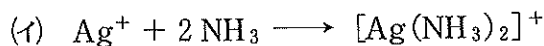
問 6 ,  にあてはまる適切なグラフを選び, その記号㉠~㉡  
を解答欄に記せ。ただし, 各欄とも答は一つとは限らない。

# 化 学

**I** 以下の問題(第1問~第4問)の答えをマークシートに記しなさい。必要なら原子量は  $H = 1.0$ ,  $C = 12$ ,  $N = 14$ ,  $O = 16$ ,  $Na = 23$ ,  $Mg = 24$ ,  $Al = 27$ ,  $S = 32$ ,  $Cl = 35$ ,  $Fe = 56$ ,  $Cu = 64$ ,  $Ag = 108$  とし, 気体定数  $R$  は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$  を用いなさい。気体は全て理想気体として扱うものとする。

第2問 次の各問いに答えなさい。〔解答番号  ~  〕

問1 (イ)~(ヘ)の反応のうち酸化還元反応ではないものはどれか。正しい組み合わせを①~⑥の中から一つ選びなさい。



① (イ)

② (ニ)

③ (ヘ)

④ (イ), (ロ)

⑤ (ロ), (ハ)

⑥ (ホ), (ヘ)

問2 空気中に放置してあった硫酸鉄(II)水溶液がある。この試料水溶液について次の実験を行った。ただし、この水溶液には沈殿がみとめられなかった。

【実験Ⅰ】 試料水溶液 10.0 mL に充分量の臭素水を加えて煮沸し、鉄(II)イオンをすべて鉄(III)イオンに酸化した。つぎに、充分量のアンモニア水を加えて生じた沈殿をろ過し、水で洗った後、沈殿を加熱し乾燥させた。乾燥後の酸化鉄(III)粉末の質量は 0.640 g であった。

【実験Ⅱ】 試料水溶液 10.0 mL を硫酸酸性下、0.100 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ、終点までに 12.0 mL 必要とした。

次の問い(a)~(d)に答えなさい。

(a) 【実験Ⅱ】で終点での溶液の変化はどのようになるか。最も適切なものを

①~⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 溶液の色が赤紫色から無色に変化する。
- ② 溶液の色が無色から赤紫色に変化する。
- ③ 褐色の沈殿が生成しはじめる。
- ④ 白色の沈殿が生成しはじめる。
- ⑤ 溶液の色が青緑色から褐色に変化する。
- ⑥ 溶液の色が褐色から青緑色に変化する。

(b) 試料水溶液 10.0 mL 中の鉄(Ⅱ)イオンと鉄(Ⅲ)イオンの物質量の総和は何 mol か。最も近い値を①~⑥の中から一つ選びなさい。

mol

- ①  $1.00 \times 10^{-3}$
- ②  $2.00 \times 10^{-3}$
- ③  $4.00 \times 10^{-3}$
- ④  $6.00 \times 10^{-3}$
- ⑤  $8.00 \times 10^{-3}$
- ⑥  $1.60 \times 10^{-2}$

(c) 試料水溶液中に鉄(Ⅱ)イオンは質量百分率で全鉄イオンの何%存在するか。最も近い値を①~⑥の中から一つ選びなさい。  %

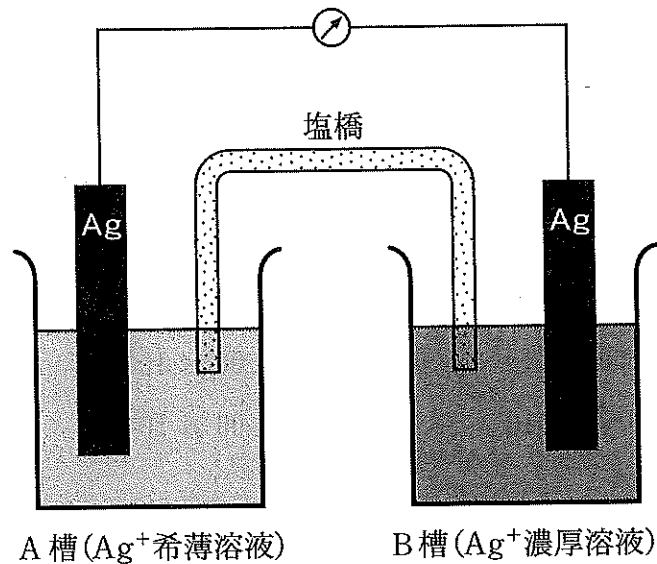
- ① 5.00
- ② 10.0
- ③ 12.5
- ④ 25.0
- ⑤ 62.5
- ⑥ 75.0

(d) 試料水溶液 10.0 mL 中の鉄(Ⅲ)イオンは標準状態で何 mL の酸素が鉄(Ⅱ)イオンと反応して生じたか。最も近い値を①~⑥の中から一つ選びなさい。  mL

- ① 11.2
- ② 22.4
- ③ 33.6
- ④ 39.2
- ⑤ 42.6
- ⑥ 44.8

問 3 仕切り板のある容器の片側に  $\text{AgNO}_3$  溶液を、もう一方に水を入れておき、仕切り板を取り外すと  $\text{AgNO}_3$  溶液は水で希釈される。この反応は自発的に起こる反応なので、放出されるエネルギーを電気エネルギーに変えることができる。

濃度の異なる 2 種類の  $\text{AgNO}_3$  溶液をつくり、それぞれに銀電極を浸した。イオンが移動できるように 2 つの電極槽を塩橋 ( $\text{KNO}_3$  溶液を寒天で固め U 字管に詰めたもの) でつなぎ、電極を導線につなぐと電流が流れ、両電極槽の  $\text{Ag}^+$  濃度が等しくなるまで続く。



この電池の起電力  $E$  は、希薄溶液 (A 槽) の  $\text{Ag}^+$  濃度を  $C_A$  mol/L、濃厚溶液 (B 槽) の  $\text{Ag}^+$  濃度を  $C_B$  mol/L とすると、 $25^\circ\text{C}$  では次式のようになる。

$$E = -0.059 \log_{10} \frac{C_A}{C_B}$$

次の問い(a)~(c)に答えなさい。ただし、温度は 25 °C とする。

- (a) 電流が流れているとき、この電池に関する(i)~(v)の記述で正しいものはどれか。正しい組み合わせを①~⑥の中から一つ選びなさい。 6

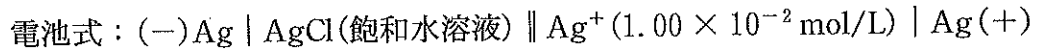
- (i) 電流は A 槽から B 槽に流れる。
- (ii) A 槽では電極の質量が増加する。
- (iii) B 槽では電極の質量が増加する。
- (iv) A 槽では酸化反応が起こっている。
- (v) 起電力は減少していく。
- (vi)  $\text{NO}_3^-$  イオンは塩橋を通して A 槽から B 槽に移動する。

- ① (i), (ii)
- ② (iii), (vi)
- ③ (iv), (v)
- ④ (ii), (iv), (v)
- ⑤ (iii), (iv), (vi)
- ⑥ (iii), (iv), (v)

- (b)  $\text{AgNO}_3$  希薄溶液の濃度が  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L,  $\text{AgNO}_3$  濃厚溶液の濃度が 2.00 mol/L のとき、起電力  $E$  は何 V になるか。最も近い値を①~⑥の中から一つ選びなさい。ただし、必要なら  $\log_{10} 2 = 0.300$ ,  $\log_{10} 3 = 0.477$ ,  $\log_{10} 5 = 0.700$  としなさい。 7 V

- ①  $5.90 \times 10^{-2}$
- ②  $8.90 \times 10^{-2}$
- ③  $1.07 \times 10^{-1}$
- ④  $1.36 \times 10^{-1}$
- ⑤  $1.77 \times 10^{-1}$
- ⑥  $4.77 \times 10^{-1}$

- (c) AgCl の溶解度積を求めるために AgCl 飽和水溶液と  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の  $\text{Ag}^+$  水溶液で電池を組み立て、その起電力  $E$  を測った。塩橋を  $\parallel$  で表すと、電池式は次のようになる。



$E = 0.177 \text{ V}$  であったとすると AgCl の溶解度積は何  $\text{mol}^2/\text{L}^2$  か。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。ただし、起電力の測定で電流は流れなかったものとする。 8  $\text{mol}^2/\text{L}^2$

- |                          |                         |                         |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| ① $1.00 \times 10^{-10}$ | ② $1.34 \times 10^{-9}$ | ③ $2.07 \times 10^{-8}$ |
| ④ $1.00 \times 10^{-5}$  | ⑤ $1.44 \times 10^{-4}$ | ⑥ $1.93 \times 10^{-4}$ |

# 化 学

必要があれば、以下の数値を用いよ。

原子量	H: 1.00   C: 12.0   N: 14.0   O: 16.0   Na: 23.0   S: 32.0
	Cl: 35.5   K: 39.0   Ag: 108
気体定数 $R$	$8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$
ファラデー定数 $F$	$9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$
アボガドロ定数	$6.00 \times 10^{23}/\text{mol}$
水のイオン積	$1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$
$0^\circ\text{C}$	273 K
対数値	$\log_{10} 2 = 0.30$

[ I ] 文章を読んで問いに答えよ。

金属の単体が水溶液中で陽イオンになるなりやすさを  という。 の大きさは金属の種類によって異なるので、2種類の金属が関わる反応を利用して反応の化学エネルギーを  エネルギーに変換して取り出す装置をつくることができる。この装置を電池という。電池から電流を取り出すことを  といい、電池を  させると、電池の負極で活物質が  される反応が起こり、正極で活物質が  される反応が起こる。電池の両電極の間に生じる電位差(電圧)を電池の  という。

図1は、硫酸銅(II)水溶液と硫酸亜鉛水溶液にそれぞれ銅板と亜鉛板を浸した電池であり、ダニエル電池とよばれる。この電池の  は主に2つの電極に用いられている金属亜鉛と金属銅の  の大きさの違いに基づいて決まる。したがって、図1の電池の亜鉛板をニッケル板にかえ、硫酸亜鉛水溶液を同濃度の硫酸ニッケル(II)水溶液にかえると  は  くなる。

図1の電池を  させると、硫酸亜鉛溶液と硫酸銅(II)溶液の濃度がそれぞれ変化して電圧は徐々に低下する。このことから、ダニエル電池の  が電解質溶液の濃度にも依存していることがわかる。図1の電池が長時間にわたって  できるようにするには  の濃度をはじめに高くしておくことよ。電池の  によって得られる電流は、電池全体で起こる反応に伴う電子の移動によって生じるものなので、その反応が平衡に達することで電池から電流が流れなくなる。

ダニエル電池では2種類の電解質溶液が素焼板などで仕切られる。図1の電池において仕切りをなくして硫酸銅(II)と硫酸亜鉛の混合溶液に銅板と亜鉛板を浸したとすると、 板上



でのみ **コ** が **サ** となる反応が起きて電流を取り出せない。これに対して、細孔をもつ素焼板で2つの溶液を仕切ると溶液の混合を抑えながらイオンが通過できるようになるため、電流が流れる。このとき、**シ** は硫酸銅(II)溶液から硫酸亜鉛溶液へと素焼板を通過して移動する。しかし、素焼板の仕切りを用いた場合には、時間の経過とともに硫酸亜鉛溶液と硫酸銅(II)溶液が徐々に混ざり合って反応が妨げられてしまう。溶液の混合を完全に防ぎながら **シ** だけが通過できるようにするには素焼板の代わりに **ス** で仕切るとよい。

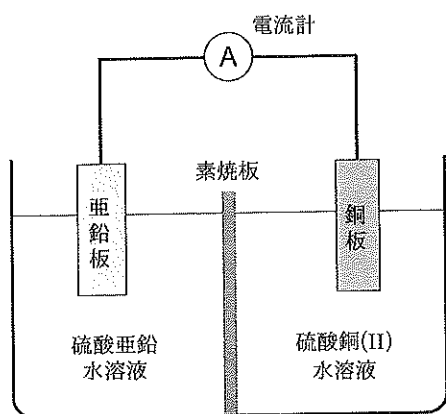


図 1

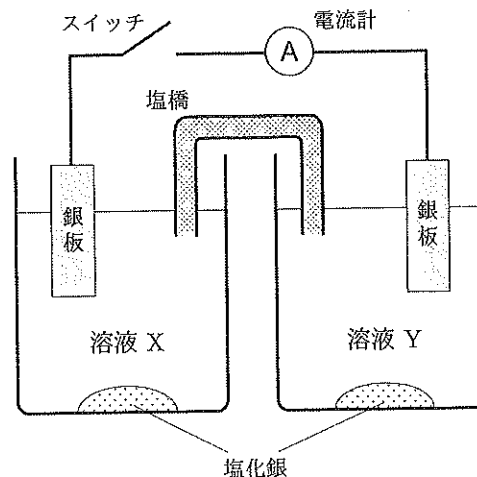


図 2

ダニエル電池の **カ** が電解質溶液の濃度に依存して変わることから、2つの電極に同じ金属を用いても、その金属の塩の濃度の異なる水溶液を電解質溶液に用いた電池を組むことで **カ** が生じる。図 2 は、塩化カリウム水溶液に塩化銀を加えて飽和させた溶液 X と溶液 Y を塩橋で接続し、溶液に浸した銀板を導線でつないだ電池である。なお、溶液 X および溶液 Y には多量の塩化銀が沈殿している。ここで、塩橋を通して移動できるイオンはカリウムイオンのみであり、銀板の表面では  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$  の反応だけが起これ、2つの銀板の間の電位差は2つの溶液中の銀イオン濃度の違いだけによって生じるものとする。また、溶液 X と溶液 Y の体積は等しく、溶液の体積変化は起こらないものとする。なお、塩化銀の溶解度積を  $1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$  とする。

溶液 X の塩化物イオン濃度は  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、溶液 Y の塩化物イオン濃度は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  である。したがって、スイッチをつなぐ前の銀イオン濃度は、溶液 X が **セ** mol/L、溶液 Y が **ソ** mol/L である。

回路のスイッチをつなぐと溶液 X 側の銀板が **タ** 極となって電流が流れる。このとき、溶液 X 側の銀板表面では **A** の向きに反応が起これ、同時に溶液 X 中で **B** の反応が起これる。その結果、溶液 Y 側の塩化物イオン濃度が **チ** する。さらに電流を流し続けて最終的に電流が流れなくなったとき、溶液 Y の銀イオン濃度は **ツ** mol/L となる。

問1  ~  に適した語句を書け。

問2  ~  に入る物質を化学式で書け。

問3  に適した名称を答えよ。

問4  および  に適した数値を書け。

問5  に入る語を漢字で書け。

問6  および  に適した反応式を書け。

問7  に入る語句を書け。

問8 電流が流れなくなったときに溶液 X および溶液 Y において、ともに塩化銀が沈殿している状態であったとして、 に入る数値を書け。