

Z会東大進学教室

# 高2 東大化学



# 1章 物質の量的関係

## 問題

### ■ 演習

【1】

### 解答

- (1) 32  
(2)  $7.7 \times 10^{25}$   
(3) (B)>(C)>(A)

### 解説

(1) 標準状態における気体 1 mol の体積は 22.4L である。求める分子量を  $M$  とすると、物質質量について次の比が成り立つ。

$$\frac{4.5}{22.4} = \frac{6.5}{M} \quad \therefore M = 32.3$$

(2) この混合ガスの物質質量は

$$\frac{1680}{22.4} = 75.0 \text{ [mol]}$$

である。ヘリウム He は単原子分子、窒素  $N_2$  と酸素  $O_2$  は 2 原子分子である。単原子分子であるヘリウムの物質質量は、その体積組成より

$$75.0 \times \frac{30}{100} = 22.5 \text{ [mol]}$$

であるので、 $75.0 - 22.5 = 52.5$  [mol] が 2 原子分子の物質質量となる。したがって、アボガドロ定数より、原子の総数は

$$6.02 \times 10^{23} \times (22.5 + 2 \times 52.5) = 7.67 \times 10^{25}$$

(3) 単位体積あたりの物質質量を求めればよいので、与えられた密度より、 $1\text{cm}^3$  について

- (A) 液体水素  $H_2$  (分子量 2.0) 0.0708g  
(B) 液体アンモニア  $NH_3$  (分子量 17.0) 0.817g  
(C) 水素化カルシウム  $CaH_2$  (式量 42.1) 1.90g

となる。H 原子の物質質量を求めるので化学式中の水素原子数に注意し

$$(A) \frac{0.0708}{2.0} \times 2 = 0.0708 \text{ [mol]}$$

$$(B) \frac{0.817}{17.0} \times 3 = 0.1441 \text{ [mol]}$$

$$(C) \frac{1.90}{42.1} \times 2 = 0.0902 \text{ [mol]}$$

以上より、物質質量の大きい順に並べると、(B)>(C)>(A)となる。

【2】

解答

- (1) 0.118mol  
 (2) (A) ①, (B) ⑤, (C) ②  
 (3) a 20.4, b 7.00, c 6.13

解説

(1) 濃塩酸中に含まれている塩化水素の物質量は次の式で求められる。

$$1.18 \times 10.0 \times \frac{36.5}{100} \times \frac{1}{36.5} = 0.118 [\text{mol}]$$

(2)

① NaCl (式量 58.5) は強電解質であり、水溶液中で  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  に完全に電離している。したがって、イオンの物質量は

$$\frac{5.85}{58.5} \times \frac{20}{1000} \times 2 = 4.00 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

② ブドウ糖 (グルコース  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , 分子量 180.0) は非電解質であり水溶液中で電離せず分子として存在する。水溶液中には水の電離による  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  がごくわずかに存在するのみである。

③  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (式量 142.0) は①と同様強電解質であり、水溶液中で  $\text{Na}^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  に完全に電離している。1単位あたり3つのイオンに電離することに注意して

$$\frac{14.2}{142.0} \times \frac{10}{1000} \times 3 = 3.00 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

④ 酢酸は弱酸であり、水溶液中でわずかに電離する。したがって、イオンの物質量は、酢酸の物質量よりも少ない。以下に溶液中の酢酸の総物質量を示す。

$$0.10 \times \frac{20}{1000} = 2.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

⑤ 塩化水素は強酸であり、水溶液中で  $\text{H}^+$  と  $\text{Cl}^-$  に完全に電離している。

$$0.10 \times \frac{10}{1000} \times 2 = 2.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

以上より、イオンの総数は①>③>⑤>④>②となる。これよりイオンの総数が最も多い(A)は①、三番目に多い(B)は⑤、最も少ない(C)は②である。

(3) 塩化ナトリウムに濃硫酸を加えると、次のように反応して塩化水素を生じる。



与えられた条件より、発生した塩化水素は

$$\frac{15.68}{22.4} = 0.700 [\text{mol}]$$

であり、その質量は

$$0.700 \times 36.5 = 25.55 [\text{g}]$$

となる。

塩化水素を溶解させる前の水の質量は 100g であるから、塩化水素を溶解させた後の溶液の質量は

$$100 + 25.55 = 125.55 \text{ [g]}$$

また、題意より、溶液の密度 = 1.10 [g/cm<sup>3</sup>] であるから、溶液の体積は

$$\frac{125.55}{1.10} = 114.1 \text{ [mL]}$$

a 溶液の質量パーセント濃度 [%] は

$$\frac{\text{溶質 [g]}}{\text{溶液 [g]}} \times 100 = \frac{25.55}{125.55} \times 100 = 20.35 \text{ [%]}$$

b 質量モル濃度 [mol/kg] は

$$\frac{\text{溶質 [mol]}}{\text{溶媒 [kg]}} = \frac{0.700}{0.100} = 7.00 \text{ [mol/kg]}$$

c モル濃度 [mol/L] は

$$\frac{\text{溶質 [mol]}}{\text{溶液 [L]}} = \frac{0.700}{114.1 \times 10^{-3}} = 6.134 \text{ [mol/L]}$$

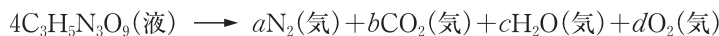


**【3】****解答**

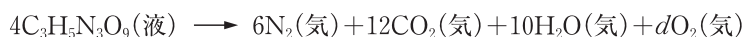
- (1) 29  
 (2) 2.24L  
 (3) 30mL  
 (4) 水素：10mL，窒素：5mL，燃焼後の酸素：5mL

**解説**

- (1) 反応式の両辺を比較して係数を求めていく。



左辺に含まれている N 原子は 12 なので、右辺の  $a$  は 6 となる。同様に、左辺に含まれている C 原子は 12 なので、右辺の  $b$  は 12 となる。左辺に含まれている H 原子は 20 なので、右辺の  $c$  は 10 となる。



O 原子について両辺を比較すると

$$\text{左辺} : 4 \times 9 = 36$$

$$\text{右辺} : 12 \times 2 + 10 + 2d = 34 + 2d$$

これより

$$36 = 34 + 2d$$

$$\therefore d = 1$$

したがって、係数の合計は  $6 + 12 + 10 + 1 = 29$  となる。

- (2)  $\text{MnO}_2$  の式量が 86.9 であるので、その物質量は

$$\frac{8.69}{86.9} = 0.100 \text{ [mol]}$$

$\text{HCl}$  の分子量は 36.5 であるので、その物質量は

$$1.17 \times 100 \times \frac{15.0}{100} \times \frac{1}{36.5} = 0.4808 \text{ [mol]}$$

反応式の係数より、反応する  $\text{MnO}_2$  と  $\text{HCl}$ 、生じる  $\text{Cl}_2$  の比は  $\text{MnO}_2 : \text{HCl} : \text{Cl}_2 = 1 : 4 : 1$  である。よって、0.100mol の  $\text{MnO}_2$  と 0.400mol の  $\text{HCl}$  が反応し、0.100mol の塩素が発生することがわかる ( $\text{HCl}$  は余る)。したがって、標準状態での体積は

$$22.4 \times 0.100 = 2.24 \text{ [L]}$$

- (3) 温度と圧力が標準状態で変わらないので、気体の体積の比は物質量の比に等しい。反応式より、 $x$  [mL] の酸素が反応すると、 $\frac{2}{3}x$  [mL] のオゾンが生じることより、次の式が成り立つ。

$$200 - x + \frac{2}{3}x = 185$$

$$\therefore x = 45 \text{ [mL]}$$

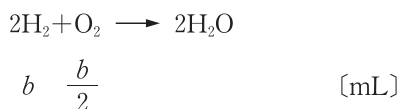
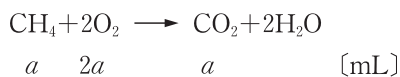
したがって、生じたオゾンは

$$\frac{2}{3}x = \frac{2}{3} \times 45 = 30 \text{ [mL]}$$

(4) 題意より、空気 100mL 中には、酸素 20mL と窒素 80mL が含まれている。燃焼前の混合気体中のメタン、水素、窒素の体積をそれぞれ  $a$  [mL]、 $b$  [mL]、 $c$  [mL] とおくと

$$a + b + c = 20 \quad \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

メタンと水素のそれぞれの完全燃焼の化学反応式、および反応物・生成物の量的関係は



燃焼後の気体は、過剰の酸素と生成した二酸化炭素、および窒素であるから、以下の式が成り立つ。

$$\left\{ 20 - \left( 2a + \frac{b}{2} \right) \right\} + a + (80 + c) = 95 \quad \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

二酸化炭素の吸収によって、体積が  $95 - 90 = 5$  [mL] 減少したことから

$$a = 5 \quad \dots\dots\dots \textcircled{3}$$

①式～③式より、 $a = 5$  [mL]、 $b = 10$  [mL]、 $c = 5$  [mL]。また、燃焼後の酸素の体積は

$$20 - \left( 2 \times 5 + \frac{10}{2} \right) = 5 \text{ [mL]}$$

## 2章 酸・塩基

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1 (1) a: 水素, b: 水酸化物, c: 水, d: 等しい (等しくなる)

(2) 400mL

(3)  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

問2 (1) ア: 水素, イ: 水酸化物, ウ: 塩基

(2) 1.3

(3) 3

問3  $4.12 \times 10^{-2}$

問4 ②

#### 解説

問1

(1) アレニウスの酸・塩基, 中和の考え方

「酸とは, 水溶液中で a水素イオンを生じる物質」

「塩基とは, 水溶液中で b水酸化物イオンを生じる物質 (水酸化物)」

「酸から生じる  $\text{H}^+$  と塩基から生じる  $\text{OH}^-$  が反応して c水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を生成し, 相互にその性質を打ち消しあうことを中和反応という。」

「中和点では  $\text{H}^+$  の数と  $\text{OH}^-$  の数が d等しい。」

(2) NaOH 水溶液の体積を  $V$  [mL] とすると, 中和の公式より

$$2 \times 1.0 \times \frac{100}{1000} = 1 \times 0.5 \times \frac{V}{1000} \quad \therefore V = 400 \text{ [mL]}$$

(3) (2) と同様に HCl 水溶液 (塩酸) のモル濃度を  $c$  [mol/L] とすると, 中和の公式より

$$1 \times c \times \frac{100}{1000} = 1 \times 0.10 \times \frac{50}{1000} \quad \therefore c = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

問2

(1)

水のイオン積 水はわずかに電離して r水素イオンと i水酸化物イオンを生じ, 未電離の  $\text{H}_2\text{O}$  分子との間で次のような平衡状態が成立している。



水溶液中の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  と水酸化物イオン濃度  $[\text{OH}^-]$  の積は溶質の種類に関係なく, 温度が一定であればつねに一定である。この  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  を水のイオン積といい,

$K_w$  で表す。

25℃では  $K_w=1.0 \times 10^{-14}$  [mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>] であるが、温度が高くなると  $K_w$  は大きくなることが知られている。

温度 [℃]	水のイオン積 [mol <sup>2</sup> /L <sup>2</sup> ]
0	$0.113 \times 10^{-14}$
10	$0.292 \times 10^{-14}$
25	$1.008 \times 10^{-14}$
40	$2.917 \times 10^{-14}$
50	$5.47 \times 10^{-14}$

$K_w$  の定義より,  $[H^+]$  と  $[OH^-]$  は反比例するため, 一方の濃度が非常に高く, 他方の濃度が事実上無視できるようにしても, 0 になることはなく, つねに共存している。

**pH (水素イオン指数)** 水溶液の酸性・塩基性の強弱は水素イオン濃度  $[H^+]$  の大きさを表すことができる。この小さい値を扱いやすく工夫したものが pH (水素イオン指数) である。

$$pH = -\log[H^+] \quad \therefore [H^+] = 10^{-pH}$$

※ 対数の底は 10 であり, 省略して表記することが多い。また, この対数を常用対数という。

たとえば, 中性のとき  $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$  [mol/L] より

$$pH = -\log(1.0 \times 10^{-7}) = -\log 10^{-7} = 7$$

また  $pH < 7$  ( $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ ) のとき酸性を示し,  $pH > 7$  ( $[OH^-] > 10^{-7} > [H^+]$ ) のとき塩基性となる。

(2) 2 倍に希釈するとは溶液全体の体積を 2 倍にすることであるから, 強電解質の場合, 濃度が  $\frac{1}{2}$  になる。よって, 希釈後の水素イオン濃度は

$$[H^+] = 0.10 \times \frac{1}{2} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$pH = -\log(5.0 \times 10^{-2}) = -\log(2^{-1} \times 10^{-1}) = \log 2 + 1 = 0.3 + 1 = 1.3$$

(3) 「混合による体積変化はない」とは, 混合物または化合物のある性質を表す量 (ここでは体積) の値が, その成分の量の値の和として表されることを示す。2 つの塩酸に含まれる水素イオンの物質量は次のように計算される。

$$pH = 2.00 \text{ より } [H^+] = 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore H^+ \text{ の物質量} : 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

$$pH = 4.00 \text{ より } [H^+] = 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore H^+ \text{ の物質量} : 10^{-4} \times \frac{100.0}{1000} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

したがって, これらを混合した後の水素イオン濃度は

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-5}}{10.0 + 100.0} \times 10^3 = \frac{1.1 \times 10^{-4}}{110} \times 10^3 = 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

$$\therefore pH = -\log 10^{-3} = 3$$

問3 **電離度** 酸や塩基のような電解質の水溶液中での電離の程度は、電離度  $\alpha$  で表される。

$$\text{電離度 } \alpha = \frac{\text{電離している電解質の物質質量}}{\text{溶けている電解質全体の物質質量}}$$

弱酸のギ酸 HCOOH の電離の様子を具体的に考える。

	HCOOH	$\rightleftharpoons$	H <sup>+</sup>	+	HCOO <sup>-</sup>	(単位)
はじめ	0.100		微小		0	[mol/L]
変化量	$-4.12 \times 10^{-3}$		$+4.12 \times 10^{-3}$		$+4.12 \times 10^{-3}$	[mol/L]
電離後	$0.100 - 4.12 \times 10^{-3}$		$4.12 \times 10^{-3}$		$4.12 \times 10^{-3}$	[mol/L]

これより

$$\alpha = \frac{4.12 \times 10^{-3}}{0.100} = 4.12 \times 10^{-2}$$

問4

**中和反応と塩** 中和反応では、酸の H<sup>+</sup> と塩基の OH<sup>-</sup> により水 H<sub>2</sub>O が生じると同時に、酸の陰イオンと塩基の陽イオンが水溶液中に残ることになる。これを塩という。

塩の分類の1つに、「正塩」「酸性塩」「塩基性塩」がある。正塩とは塩の化合物の式の中に酸の H や塩基の OH が残らずに、すべて互いに置換しあったものである。

酸性塩は酸由来の H が塩基の陽イオンによって置換されきらずに化学式中に残っているものであり、塩基性塩は塩基由来の OH が塩の化学式中に残っているもののことである。

また、この分類の仕方は、塩の組成を形式的に区別しているに過ぎないので、その塩の水溶液の液性を示すものではない。

**塩の加水分解** 塩を水に溶かしたとき、塩を構成するイオンの一部が H<sub>2</sub>O と反応し、その結果、水溶液が酸性や塩基性を示すことがある。これを塩の加水分解という。

正塩の水溶液の液性は、その塩を生じるもとになった酸・塩基の強弱によって決まる。

強酸と強塩基から生成した正塩の水溶液：中性 (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> など)

強酸と弱塩基から生成した正塩の水溶液：酸性 (NH<sub>4</sub>Cl など)

弱酸と強塩基から生成した正塩の水溶液：塩基性 (CH<sub>3</sub>COONa など)

① CH<sub>3</sub>COONa は「弱酸 + 強塩基」からなる正塩なので、水溶液は CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> の加水分解により塩基性を示す (正)。

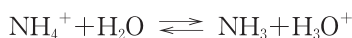


② NaHCO<sub>3</sub> は「弱酸 + 強塩基」からなる酸性塩であるが、水溶液は HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> の加水分解により、塩基性を示す (誤)。

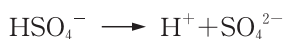


③ KNO<sub>3</sub> は「強酸 + 強塩基」からなる正塩である。したがって、水溶液は中性を示す (正)。

④ NH<sub>4</sub>Cl は「強酸 + 弱塩基」からなる正塩なので、水溶液は NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の加水分解により、酸性を示す (正)。



⑤ NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> は「強酸 + 弱塩基」からなる酸性塩であり、H<sup>+</sup> がさらに電離することができるため、その水溶液は酸性を示す (正)。



【2】

解答

- 問1 0.200mol/L  
 問2 X：メスフラスコ，Y：ホールピペット，Z：ビュレット  
 問3 フェノールフタレイン  
 問4 無色から淡赤色に変化する。  
 問5 ⑦  
 問6 0.100mol/L  
 問7 2  
 問8 1.5%

解説

問1 操作(1)について、標準溶液の調製には、シュウ酸二水和物  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を用いることが多い。シュウ酸二水和物は、空気中で安定な結晶であるため、精密に秤量しやすいためである。また、このシュウ酸水溶液（一次標準溶液）から、中和滴定によって、濃度を決定した塩基の水溶液を二次標準溶液という。

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の式量は  $90.0 + 18.0 \times 2 = 126.0$  より、A 液の濃度は

$$\frac{2.52}{126.0} \times \frac{1000}{100} = 0.200 \text{ [mol/L]}$$

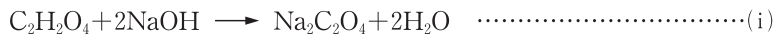
これが以下の操作に用いる中和滴定の一次標準溶液となる。

問2 操作(1)では、正確な濃度の溶液を調製する必要があり、操作(2)では、正確に容量（体積）を測った水酸化ナトリウム水溶液（B 液）を調製する必要がある。このため器具 X としてメスフラスコを用いる。操作(3)では、B 液の濃度を中和滴定により求める。B 液が二次標準溶液となるので、次に操作(4)で食酢中の酢酸濃度決定の中和滴定に使用できる。

操作(3)では、シュウ酸の精密採取に器具 Y としてホールピペットを用いる。これを滴下器具 Z、すなわちビュレットに入れた B 液で滴定する。

操作(4)でも共通な事柄であるが、B 液、すなわち水酸化ナトリウム水溶液をビュレットから滴下する理由は、空気中の酸性化合物（ $\text{CO}_2$  など）の影響をできるだけ小さくするため、空気との接触面積の小さい器具に入れ、原則として受器（コニカルビーカー）には入れない。受器は中和点近傍では滴定のたび振り混ぜるので測定誤差を大きくする原因となる。

問3、4 操作(3)の中和反応は次の式で表される。

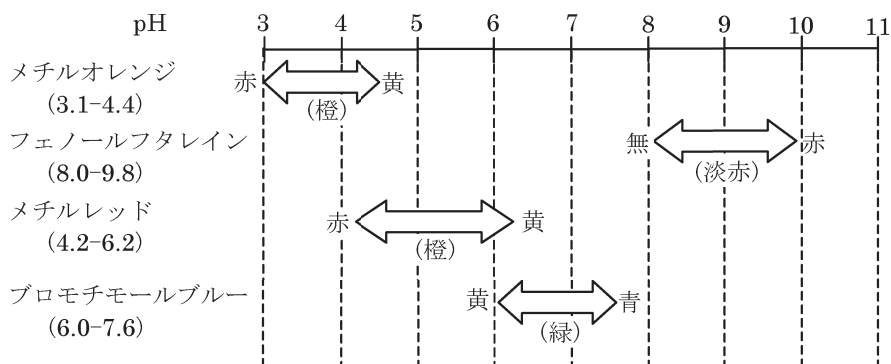


シュウ酸は 2 価の弱酸なので、中和点で生じるシュウ酸ナトリウムの水溶液は加水分解 ((ii)式) により弱塩基性を示すので、中和点を変色によって知る指示薬はフェノールフタレイン (pH8.0 (無色) ~ 9.8 (赤色)) がふさわしい。



また、中和点前後において、水溶液は酸性から塩基性に変化しているので、水溶液の色は無色 → 淡赤色になる。

参考 指示薬と変色域



問5 中和滴定で扱うガラス器具は使用する溶液で内壁を洗う操作（共洗い）が必要な場合がある。ビュレット（器具Z）、ホールピペット（器具Y）の内壁が水でぬれたままで使うと、その水によって入れた溶液が薄まってしまい、濃度が変わってしまうので、共洗いが必要となる。一方、溶質の物質量が正確に測られている溶液を入れるビーカーや溶液の精密希釈用のメスフラスコは水でぬれたまま用いるのが正しく、むしろ共洗いの操作は溶質の物質量が変わってしまい、具合が悪い。

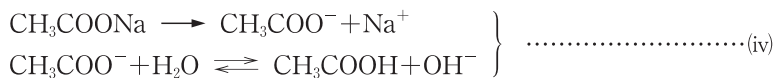
問6 (i)式より物質質量比は  $C_2H_2O_4 : NaOH = 1 : 2$  となるから、B液のモル濃度を  $x$  [mol/L] とすると

$$C_2H_2O_4 : NaOH = 0.200 \times \frac{10.0}{1000} : x \times \frac{40.0}{1000} = 1 : 2 \quad \therefore x = 0.100 \text{ [mol/L]}$$

問7 操作(4)では操作(3)で求めた水酸化ナトリウム（強塩基）の二次標準溶液（B液）を用いて食酢に含まれる酢酸（弱酸）の定量を行う。



酢酸ナトリウムは弱酸と強塩基の中和により生じた塩であり、その水溶液は加水分解により弱塩基性を示す。



したがって、滴定曲線としては、2が最も適している。

問8 (iii)式より、食酢中の酢酸のモル濃度を  $y$  [mol/L] とすると

$$y \times \frac{10.0}{1000} \times 1 = 0.100 \times \frac{25.0}{1000} \times 1 \quad \therefore y = 0.100 \times \frac{25.0}{10.0} = 0.250 \text{ [mol/L]}$$

これより、食酢 1 L 中に酢酸 ( $CH_3COOH$ , 分子量 60.0) 0.250 mol が溶解していることになるから、質量パーセント濃度は次のように求められる。

$$\text{質量パーセント濃度} = \frac{CH_3COOH[g]}{\text{食酢}[g]} \times 100 = \frac{0.250 \times 60.0}{1000 \times 1.0} \times 100 = 1.50 \text{ [\%]}$$

【3】

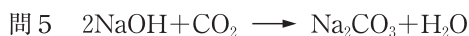
解答

問1 ア：塩基, イ：③



問3 ②

問4 ウ：⑤, エ：③, オ：②, カ：①



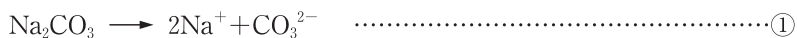
問7 キ：①, ク：③, ケ：⑤

問8 コ： $1.59 \times 10^2$ , サ：0.105

解説

問1, 2 中和滴定を実験課題として扱うことは多い。指示薬を用いて中和点(滴定終点)を調べる方法や、試薬が着色していたり濁っていたりして変色が調べられない場合、酸(あるいは塩基)の滴下量に対して変化する電流値(電気伝導度)を測定する方法、同様に中和熱を滴下量に伴う温度変化によってグラフ化する方法や、pH計(pHメーター)の電極を滴定溶液に入れ、塩基(あるいは酸)の滴下量に対するpH値をそのまま記録していく方法などが、簡便でよく実施される。本問について以下にみていく。

炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )は「弱酸と強塩基」の中和によって生じた塩なので、加水分解により $\gamma$ 塩基性を示す。



希塩酸で中和すると次のように2段階で反応が進行する。

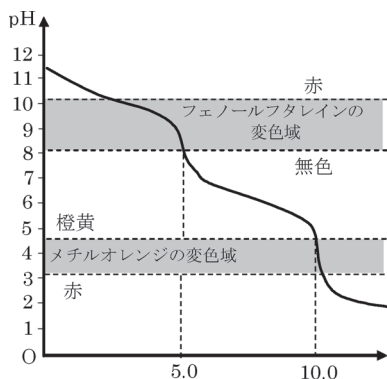


問3 滴定曲線は次のように決められる。ここでは、塩基性溶液に希塩酸を滴下していくので、pHは大→小と変化する。したがって、①か②が適する。次に、グラフの横軸に注目する。A、B式よりわかるように、中和反応における物質質量比は1段階目と2段階目で同じなので、それぞれの中和点までに滴下する希塩酸の体積も等しい。したがって①は不適であり、②が適する。

問4 A式の反応の終点では、 $\text{NaHCO}_3$ の加水分解により、水溶液は弱塩基性を示す(pHは $\gamma$ 8付近)。B式の反応の終点では、生じた二酸化炭素により、水溶液は弱酸性を示す(pHは $\epsilon$ 4付近)。したがって、指示薬は1段階目に対し、 $\phi$ フェノールフタレインを、2段階目に対し、 $\eta$ メチルオレンジを用いるとよい。プロモチモールブルーは中性付近を変色域とするためここでは適さない。

例として、0.1mol/L炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )水溶液5.0mLを0.1mol/Lの塩酸(HCl)aqで中和滴定したときの滴定曲線を示しておく。





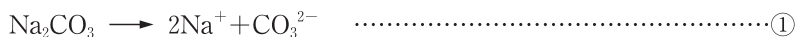
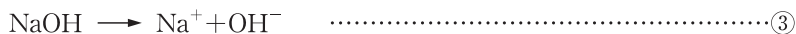
0.1mol/Lの塩酸の滴下量(mL)

炭酸ナトリウムの滴定曲線

問5 水酸化ナトリウムと二酸化炭素は次のように中和反応する。



問6 水酸化ナトリウム (NaOH, 強塩基) と炭酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 塩) は水溶液中で次のように電離する。



この混合水溶液に塩酸を加えると NaOH (由来の OH<sup>-</sup>) の中和 (C 式) と A 式が起こる。



続いて B 式の反応が起こる。指示薬で反応の終点を検知する場合、C 式および A 式の終点でフェノールフタレインの赤色が消え、B 式の終点でメチルオレンジが赤色となる。

問7 最初にフェノールフタレインを 1, 2 滴加えると、水溶液は赤くなる。ここに塩酸を滴下し、ちょうど溶液の赤色が消えた点が 1 段階目の中和点となる。無色となったこの溶液にメチルオレンジを 1, 2 滴加える。すると、溶液は橙黄色\*となる。ここに希塩酸を滴下し、溶液の色が橙黄色から赤色に変化した点が B 式の中和点となる。

\*メチルオレンジの変色域よりも塩基性側の色は、橙黄色と表される場合もある。

問8 実験データから NaOH と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の濃度を求めると、B 式で消費された HCl (由来の H<sup>+</sup>) と NaHCO<sub>3</sub> (由来の HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) の物質量は等しいので、混合溶液中の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (由来の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) のモル濃度を  $x$  [mol/L] とすると

$$0.100 \times \frac{1.50}{1000} = x \times \frac{10.0}{1000}$$

$$\therefore x = 1.50 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

A と B で消費される塩酸の体積は等しいので、C 式によって消費された塩酸の体積は

$$12.0 - 1.50 = 10.5 \text{ [mL]}$$

となるから、混合溶液中の NaOH (由来の OH<sup>-</sup>) のモル濃度を  $y$  [mol/L] とすると

$$0.100 \times \frac{10.5}{1000} = y \times \frac{10.0}{1000}$$

$$\therefore y = 0.105 \text{ [mol/L]}$$

以上より，この混合溶液 100mL に含まれる NaOH と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の質量は，NaOH の式量が 40.0，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の式量が 106.0 なので

$$0.105 \times \frac{100}{1000} \times 40.0 = 0.42 \text{ [g]} = 420 \text{ [mg]} \cdots \cdots \text{NaOH}$$

$$1.50 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} \times 106.0 = 0.159 \text{ [g]} = 159 \text{ [mg]} \cdots \cdots \text{Na}_2\text{CO}_3$$

となる。このような二段階滴定を利用した混合塩基の定量をワルダー法という。

### 3章 酸化還元反応

#### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1 (a) : -1 (b) : -3 (c) : +5 (d) : -1 (e) : +7

問2 (1) 酸化剤 : Mn (+7 → +2), 還元剤 : S (+4 → +6)

(2) 酸化剤 : S (+4 → 0), 還元剤 : S (-2 → 0)

(3) 酸化剤 : Cr (+6 → +3), 還元剤 : O (-1 → 0)

(4) 酸化剤 : N (+5 → +2), 還元剤 : Cu (0 → +2)

問3 (1)  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

(2) 反応前 : +7, 反応後 : +2

(3) 反応前 : -1, 反応後 : 0

(4)  $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

(5) 反応前 : -1, 反応後 : 0

(6) 反応前 : -1, 反応後 : -2

(7) 還元

(8) 酸化

#### 解説

問1

(a) 化合物を構成している各原子の酸化数の合計は0である。また、一般に化合物中のH原子の酸化数は+1であるから、求めるO原子の酸化数を  $a$  とすると

$$2 \times (+1) + 2 \times a = 0 \quad \therefore a = -1$$

(b) 求めるNの酸化数を  $b$  とすると、(a)と同様に考えて

$$b + 3 \times (+1) = 0 \quad \therefore b = -3$$

(c) 一般に、化合物中のH原子の酸化数は+1、O原子の酸化数は-2なので、求めるNの酸化数を  $c$  とすると、(a)と同様に考えて

$$(+1) + c + 3 \times (-2) = 0 \quad \therefore c = +5$$

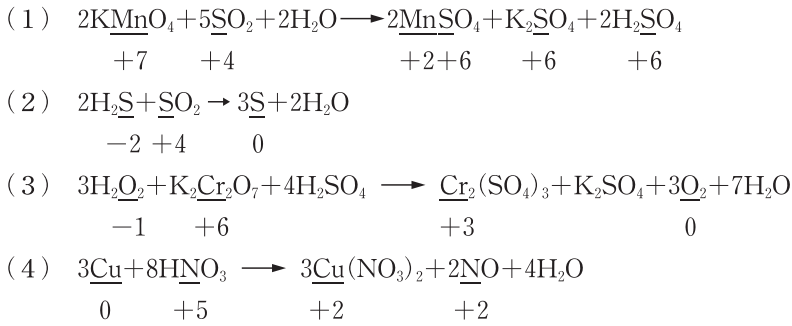
(d) 求めるClの酸化数を  $d$  とすると

$$(+1) + d = 0 \quad \therefore d = -1$$

(e) 求めるClの酸化数を  $e$  とすると

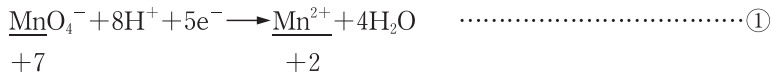
$$(+1) + e + 4 \times (-2) = 0 \quad \therefore e = +7$$

問2 相手を酸化している (= 自身は還元されている = 酸化数の減少している原子をもつ) 物質が酸化剤, 相手を還元している (= 自身は酸化されている = 酸化数の増加している原子をもつ) 物質が還元剤である。

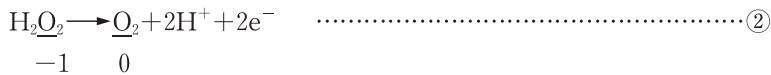


問3

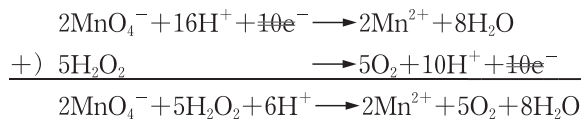
(1) ~ (3), (7)  $\text{KMnO}_4$  は強い酸化剤であり, 酸性溶液中では次のように反応する。



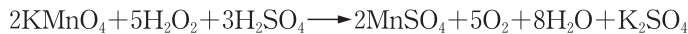
これより,  $\text{H}_2\text{O}_2$  は還元剤として働き, 次のように変化する。



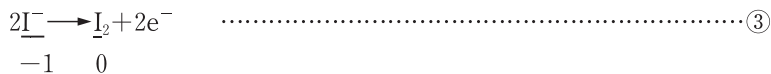
酸化還元反応では, 酸化剤の受けとる電子の数と還元剤の放出する電子の数が等しいので, ①×2+ ②×5 より



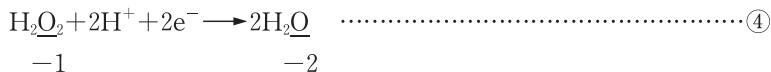
化学反応式を得るためには, 両辺に  $\text{MnO}_4^-$  の対イオンの  $\text{K}^+$  と  $\text{H}^+$  の対イオンである  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えて (+2 $\text{K}^+$ , +3 $\text{SO}_4^{2-}$ ) 整理すればよい。



(4) ~ (6), (8)  $\text{I}^-$  は還元剤として働き, 電子を放出して  $\text{I}_2$  となる。



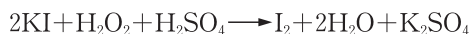
したがって,  $\text{H}_2\text{O}_2$  は酸化剤として働く。



③ + ④より, イオン反応式が得られる。



両辺に 2 $\text{K}^+$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  を加えて整理すると



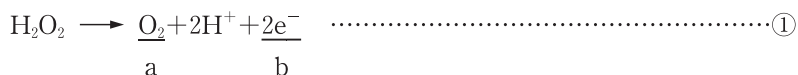
## 【2】

### 解答

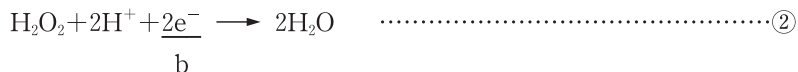
- 問1 器具名；ホールピペット，ビュレット，メスフラスコ  
ぬれているときの取り扱い方；ホールピペット，ビュレットは使用する水溶液で2，3度すすいでから用いる。メスフラスコは，ぬれたまま用いる。
- 問2 a；O<sub>2</sub>，b；2e<sup>-</sup>  
はたらきの違い；大輔君の実験では還元剤として，涼子さんの実験では酸化剤としてはたらく。(35字)
- 問3 (1) +7から+2へ変化する。  
(2)  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
- 問4 指示薬；デンプン水溶液  
色の変化；青紫色から無色に変化する。
- 問5 2.99%
- 問6 沈殿；酸化マンガン(IV)  
加え忘れた試薬；希硫酸
- 問7  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$
- 問8 17.6mL

### 解説

- 問1 滴定に必要な実験器具は次のとおりである。
- ・0.100mol/Lのシュウ酸水溶液10.0mLを正確にはかり取る。  
…一定量の決まった体積の液体を正確にはかり取るときは，ホールピペットを用いる。
  - ・シュウ酸水溶液を入れたコニカルビーカーに硫酸を加え，過マンガン酸カリウム水溶液を滴下する。  
…液体を少量ずつ滴下するのに用いる器具は，ビュレットである。
  - ・過酸化水素水10.0mLに水を加えて100mLとする。  
…液体を正確に希釈して標準溶液を調製するときは，メスフラスコを用いる。  
次に，実験器具が水でぬれている場合の取り扱い方を示す。
  - ・ホールピペット；はかり取ろうとする溶液ですすいでから使用する。なぜなら，水でぬれたままの状態で用いると，はかり取ろうとする溶液の濃度が小さくなってしまうためである。
  - ・ビュレット；滴定に用いる溶液ですすいでから使用する。なぜなら，水でぬれたままの状態で用いると，滴下する溶液の濃度が小さくなってしまうためである。
  - ・メスフラスコ；水でぬれたまま用いても差し支えない。最終的に純水を加えて100mLとするためである。
- 問2 過酸化水素は，相手によって酸化剤となったり，還元剤となったりする。  
[大輔君の方法]；この場合は過酸化水素と過マンガン酸カリウムとの反応であり，過マンガン酸カリウムは強力な酸化剤であるため，過酸化水素は還元剤としてはたらく。したがって次のような反応となる。



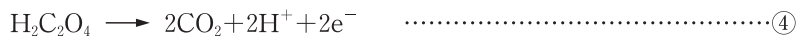
[涼子さんの方法]；過酸化水素とヨウ化カリウムとの反応であり，この場合は，過酸化水素は酸化剤としてはたらく。したがって次のような反応となる。



問3 過マンガン酸カリウムは硫酸酸性のもと，酸化剤として次のように反応する。



シュウ酸は還元剤として次のように反応する。



③×2 + ④×5により e<sup>-</sup> を消去すると，次の式が得られる。



両辺に 2K<sup>+</sup>，3SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を加えると，問題文に示された反応式が得られる。



(1) この反応において，Mn の酸化数は +7 → +2 と変化している。

(2) 用いた過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を x [mol/L] とおいて，この反応の量関係を次に示す。

0.100mol/L シュウ酸水溶液 10.0mL；シュウ酸  $0.100 \times \frac{10.0}{1000}$  mol を含む

x [mol/L] 過マンガン酸カリウム水溶液 20.0mL；

過マンガン酸カリウム  $x \times \frac{20.0}{1000}$  [mol] を含む

また，反応式より

シュウ酸：過マンガン酸カリウム = 5：2

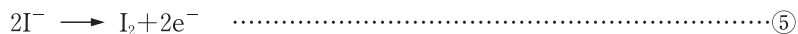
の物質量の比で反応することがわかる。したがって，次の式が成り立つ。

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : \text{KMnO}_4 = 0.100 \times \frac{10.0}{1000} : x \times \frac{20.0}{1000} = 5 : 2$$

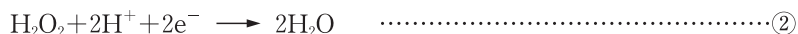
$$\therefore x = 2.00 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

問4 涼子さんの方法の概要は次のとおりである。

i) 過酸化水素水とヨウ化カリウム水溶液とを硫酸酸性のもとで反応させる。過酸化水素とヨウ化カリウムとの反応において，ヨウ化物イオンが酸化されてヨウ素が生成する。反応は次のとおりである。



過酸化水素は硫酸酸性のもと，酸化剤として次のように反応する。



⑤+②により e<sup>-</sup> を消去すると次の式が得られる。



ii) こうして生成した I<sub>2</sub> をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。反応式は，問5の問題文より次のとおりである。



この滴定では、⑥式により遊離した  $\text{I}_2$  がすべて反応したときが反応の終点となるので、デンプンを指示薬とするのが適切である。 $\text{I}_2$  が存在するときはヨウ素デンプン反応により青紫色を呈するが、 $\text{I}_2$  が消失すると色が消える。したがって反応の終点では、青紫色から無色に変化する。

問5 過酸化水素水 A のモル濃度を  $y$  [mol/L] とする。

$$\text{過酸化水素水 A } 10.0\text{mL に含まれている } \text{H}_2\text{O}_2 ; y \times \frac{10.0}{1000} \text{ [mol]}$$

水を加えて 100mL とし、希釈後の溶液を 15.0mL 取ってコニカルビーカーに入れる。これに硫酸を加えて酸性とする。

$$\text{コニカルビーカーに入った } \text{H}_2\text{O}_2 ; y \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{15.0}{100} = \frac{1.50y}{1000} \text{ [mol]}$$

10% ヨウ化カリウム水溶液を十分量加えると⑥式の反応がおこり、反応した  $\text{H}_2\text{O}_2$  と同物質量の  $\text{I}_2$  が生成する。

$$\text{生成した } \text{I}_2 ; \frac{1.50y}{1000} \text{ [mol]}$$

⑦式より、 $\text{I}_2$  と  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  は 1 : 2 の物質質量比で反応することがわかる。0.100mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定し、26.4mL を要したので次の式が成り立つ。

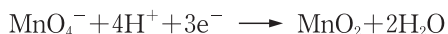
$$\text{I}_2 : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \frac{1.50y}{1000} : \left(0.100 \times \frac{26.4}{1000}\right) = 1 : 2$$

$$\therefore y = 0.880 \text{ [mol/L]}$$

0.880mol/L の過酸化水素水 A (密度 1.0g/cm<sup>3</sup>) 1L (1000g) 中に、過酸化水素が 0.880mol すなわち  $34.0 \times 0.880 = 29.92$  [g] 含まれるので、質量 % 濃度は次のように求められる。

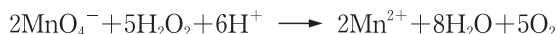
$$\frac{29.92}{1000} \times 100 = 2.992 \text{ [%]}$$

問6 過マンガン酸カリウム水溶液を十分に酸性にしないで反応させると、次のような反応により、褐色の酸化マンガン(IV)  $\text{MnO}_2$  が生成する。



したがって大輔君は、希硫酸を加え忘れたことがわかる。ところで、酸性にするために加える酸は、自身が酸化還元反応を起こさないものである必要がある。濃硫酸や塩酸、硝酸、シュウ酸などは、それ自身が酸化還元反応をしてしまうため、正しい滴定を行うことができない。

問7 過マンガン酸カリウムは硫酸酸性のもと、酸化剤として前述の③式のように反応する。また過酸化水素は前述の①式のように還元剤としてはたらく。したがって、③ × 2 + ① × 5 より  $\text{e}^-$  を消去すると、次の式が得られる。



上式の両辺に  $2\text{K}^+$  および  $3\text{SO}_4^{2-}$  を加えると、次の化学反応式が得られる。



問8 問5で求めたように、過酸化水素水 A の濃度は 0.880mol/L である。この過酸化水素水 A 10.0mL に水を加えて 100mL としたのち、その 10.0mL を取っているのち、過酸化水素の物質量は次のようになる。

$$0.880 \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{10.0}{100} = \frac{0.880}{1000} \text{ [mol]}$$

$2.00 \times 10^{-2}$  mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する際に、終点までに加える過マンガン酸カリウム水溶液の体積を  $v$  [mL] とする。問7の反応式より

過マンガン酸カリウム：過酸化水素 = 2 : 5

の量関係で反応することがわかるので、次の式により  $v$  を求めることができる。

$$2.00 \times 10^{-2} \times \frac{v}{1000} : \frac{0.880}{1000} = 2 : 5$$

$$\therefore v = 17.6 \text{ [mL]}$$



**【3】****解答**問1  $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 問2  $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 

問3 20mg

**解説**

実験の流れは次のとおりである。

- ① 過剰の  $\text{KMnO}_4$  で、試料水 0.100L に含まれる還元性物質を酸化する。
- ② ①で反応せずに残った  $\text{KMnO}_4$  を過剰の  $(\text{COONa})_2$  水溶液と反応させる。
- ③ ②で反応せずに残った  $(\text{COONa})_2$  を  $\text{KMnO}_4$  で滴定する。

問1  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の  $\text{KMnO}_4$  水溶液 2.50mL と過不足なく反応する  $(\text{COONa})_2$  の物質量が、溶液 B に残存する  $(\text{COONa})_2$  の物質質量である。(3) 式より、 $\text{KMnO}_4$  2 mol は  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  5 mol と過不足なく反応するので、求める  $(\text{COONa})_2$  の物質質量を  $x$  [mol] とすると、次式が成立する。

$$2.00 \times 10^{-2} \times \frac{2.50}{1000} : x = 2 : 5$$

$$\therefore x = 1.25 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

問2 溶液 A に含まれる  $\text{KMnO}_4$  の物質質量を  $y$  [mol] とすると、 $(\text{COONa})_2$  と  $\text{KMnO}_4$  について次式が成立する。

$$5.00 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} : \left( 2.00 \times 10^{-2} \times \frac{2.50}{1000} + y \right) = 5 : 2$$

$$\therefore y = 1.50 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

問3 問2より、試料水 0.100L に含まれる還元性物質と反応した  $\text{KMnO}_4$  の物質質量は

$$2.00 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} - 1.50 \times 10^{-4} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

である。(1)式より、ある還元性物質を酸化するのに、 $\text{KMnO}_4$  が 1 mol 必要だったとすると、使われる電子  $e^-$  の物質質量は 5 mol である。これと同じ分の電子  $e^-$  を、酸化剤を  $\text{O}_2$  に変えて使うとすると、(2)式よりそのときに必要な  $\text{O}_2$  の物質質量は  $\frac{5}{4}$  mol である。つまり、ある還元性物質を酸化するのに、 $\text{KMnO}_4$  が 1 mol 必要だったなら、それと同じ物質質量の還元性物質を酸化するのに、 $\text{O}_2$  は  $\frac{5}{4}$  mol 必要だということになる。よって、試料水 1.0L に含まれる還元性物質を酸化するのに要する  $\text{O}_2$  (分子量 32.0) の質量を  $z$  [mg] とすると、①で用いた試料水が 0.100L であるので次式が成立する。

$$5.00 \times 10^{-5} : \frac{z \times 10^{-3}}{32.0} \times \frac{0.100}{1.0} = 1 : \frac{5}{4}$$

$$\therefore z = 20 \text{ [mg]}$$

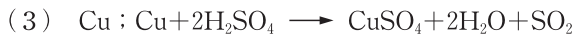
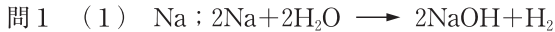
## 4章 電池, 電気分解

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答



問2 ・硝酸銀水溶液に銅板を入れると、銅板が溶け出し、銀が析出することから、イオン化傾向は  $\text{Cu} > \text{Ag}$  とわかる。

・酢酸鉛(II)水溶液に銅板を入れても変化がみられないことから、イオン化傾向は  $\text{Pb} > \text{Cu}$  とわかる。

・酢酸鉛(II)水溶液に亜鉛板を入れると、亜鉛板が溶け出し、鉛が析出することから、イオン化傾向は  $\text{Zn} > \text{Pb}$  とわかる。

以上の結果から、イオン化傾向は、 $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ag}$  である。

問3 (1) ア：イオン化, イ：負, ウ：正, エ：電位, オ：起電, カ：分極

キ：ダニエル電池, ク：電子

(2) 1.07A

#### 解説

問1 イオン化傾向の大きさは、 $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Fe} > (\text{H}_2) > \text{Cu} > \text{Au}$  である。

(1) 示されている金属のうち、アルカリ金属は Na のみである。Na は冷水と激しく反応して、水素を発生しながら溶解する。



(2) 示されている金属のうち、遷移元素は Fe, Cu, Au である。このうち、Fe は H よりもイオン化傾向が大きいので、酸化力のない酸(希酸)と反応して水素を発生する。



(3) Cu が該当する(Au は、濃塩酸と濃硝酸の混合物である王水としか反応しない)。Cu は希酸とは反応しないが、酸化力のある硝酸や熱濃硫酸とは反応して一酸化窒素、二酸化窒素や、二酸化硫黄を発生する。熱濃硫酸との反応は次のとおりである。



問2 一般に、ある金属 A の陽イオン ( $\text{A}^{m+}$ ) を含む水溶液に、A よりもイオン化傾向の大きい金属 B ( $m$  [価] のイオンを生じる) を入れると、



の反応がおこり、A が析出して B が溶解する。このことより、2つの異なる金属のイオン化傾向の大きさを比べることができる。

鉛と銅を比較するとき、硫酸銅(Ⅱ)水溶液に鉛板を入れると、難溶性の  $\text{PbSO}_4$  が生じ、反応が進みにくくなるため「解答」では、銅が変化しないことでイオン化傾向の大小を述べた。

### 問3

(1)

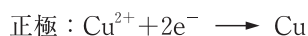
ア～オ 一般に、イオン化傾向の異なる2種の金属を互いに接触させずに電解質溶液に浸すと電池が形成される。電池において、イオン化傾向が大きく電子を送り出す金属極を、負極、イオン化傾向が小さく電子の流入する金属極を、正極という。

イオン化傾向は金属の電位を数値化したもの(標準電極電位)に対応し、電位差を大きくする(電池としての起電力を大きくする)ためには、2種の金属のイオン化傾向が大きく隔たっていればよい。

カ たとえばボルタ電池(電池式:  $(-)\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})|\text{Cu}(+)$ )では、放電を続けると、正極で発生した  $\text{H}_2$  が銅板を覆うために  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  の反応がおこりにくくなるなどの原因により、電池の起電力は低下する。このように放電により生じた物質によって起電力が低下する現象を、電池の分極という。

キ 亜鉛と硫酸亜鉛水溶液、銅と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を組み合わせた電池を、ダニエル電池という。

(2) ダニエル電池の各電極反応は次のとおり。



正極で析出した Cu の物質量 [mol] は

$$\frac{1.27}{63.5} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

流れた電子  $\text{e}^-$  の物質量は、析出した Cu の物質量の2倍であるから、流れた電流を  $x$  [A] とすると

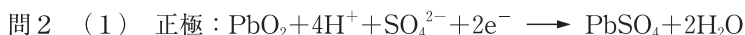
$$\frac{x \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} = 2.00 \times 10^{-2} \times 2$$

$$\therefore x = 1.072 \text{ [A]}$$

**【2】**

**解答**

I 問1 酸化剤：PbO<sub>2</sub>，還元剤：Pb



(2) 酸化鉛(IV)：22g，硫酸：18g

問3 (1) 0.99g

(2) +1.8g

(3) 正極につなぐ。

理由：充電では、放電の逆の反応を行うので、正極から電子を取り出し、負極へ電子を送り込むようにすればよい。

(4) 89分

II 問1 a：酸化，b：還元，c：負，d：正，e：水素，f：水

問2 ア，イ： $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub>，2H<sup>+</sup>(順不同)，ウ：H<sub>2</sub>O

問3 1.7×10<sup>3</sup>C

問4 2.6kJ

**解説**

I

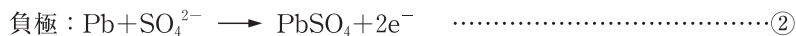
問1 酸化数の変化(増減)を調べると



より、酸化剤がPbO<sub>2</sub>，還元剤がPbとなる。

問2

(1) 放電時に電子e<sup>-</sup>が入ってくる電極(=還元反応が起こる電極)を正極，電子e<sup>-</sup>が出ていく電極(=酸化反応が起こる電極)が負極である。



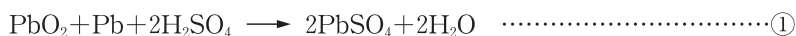
(2) 流れた電子e<sup>-</sup>の物質量は

$$\frac{0.50 \times 10 \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} \text{ [mol]}$$

一方，③式からわかるように，2molの電子e<sup>-</sup>が流れると1molのPbO<sub>2</sub>が消費されるので，消費されたPbO<sub>2</sub>(式量239.2)の質量は，

$$\frac{0.50 \times 10 \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} \times \frac{1}{2} \times 239.2 = 22.2 \text{ [g]}$$

また，両極での反応をまとめた反応式



からわかるように，電池全体では2molの電子e<sup>-</sup>が流れるとき2molのH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が消費さ

れるので、消費された  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (分子量 98.1) の質量は

$$\frac{0.50 \times 10 \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} \times 98.1 = 18.2 \text{ [g]}$$

### 問3

- (1) ①式より、2 mol の電子  $e^-$  が流れるとき、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol が消費され、 $\text{H}_2\text{O}$  2 mol が生じる。流れた電子  $e^-$  の物質量を  $x$  [mol] とすると、このとき消費される  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の質量は、 $98.1x$  [g] であり、生じる  $\text{H}_2\text{O}$  の質量は、 $18.0x$  [g] である。したがって、使用後の鉛蓄電池の硫酸の濃度（質量パーセント濃度）について、次式が成り立つ。

$$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の質量 [g]}}{\text{電解液 (希硫酸) の質量 [g]}} \times 100 = \frac{200 \times 0.34 - 98.1x}{200 - 98.1x + 18.0x} \times 100 = 32$$

$$\therefore x = 5.51 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

したがって、新たに生成した水の質量は

$$5.51 \times 10^{-2} \times 18.0 = 0.991 \text{ [g]}$$

- (2) 正極では③式より、2 mol の電子  $e^-$  が流れるとき、 $\text{PbO}_2$  1 mol が消費され、 $\text{PbSO}_4$  1 mol が生じる。生じた  $\text{PbSO}_4$  は正極板に付着するので、正極板は、差し引き、 $\text{SO}_2$  1 mol 分 = 64.1g 増加する。

(1) より、流れた電子の物質量は  $5.51 \times 10^{-2}$  mol であるから、正極板の質量増加は

$$\frac{5.51 \times 10^{-2}}{2} \times 64.1 = 1.76 \text{ [g]}$$

- (3) 充電の際には、放電の逆反応を行わせるので、正極 ( $\text{PbO}_2$  板) から電子  $e^-$  を取り出し、負極 ( $\text{Pb}$  板) へ電子  $e^-$  を送り込むようにする。



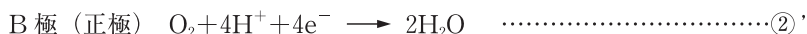
つまり、外部電源の (-) 端子 (負極) を鉛蓄電池の負極 ( $\text{Pb}$  板) に、(+) 端子 (正極) を鉛蓄電池の正極 ( $\text{PbO}_2$  板) に接続させればよい。

- (4) (1) より、放電により流れた電気量は、 $5.51 \times 10^{-2} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C}$  である。よって、これをもとの状態に戻すのに  $t$  [分] 要するとすると

$$5.51 \times 10^{-2} \times 9.65 \times 10^4 = 1.0 \times (t \times 60)$$

$$\therefore t = 88.6 \text{ [分]}$$

II 問題の図の水素 - 酸素燃料電池は、水素と酸素の酸化還元反応によって電気エネルギーを取り出す装置である。すなわち、水の電気分解の逆反応によってエネルギーを取り出すのである。本問のように電解液として酸の水溶液を用いた燃料電池においては、A 極および B 極で次のような反応がおこる。

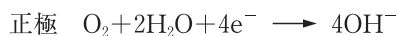
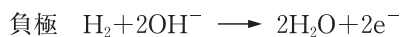


①  $\times 2$  + ②' より、次式のような電池全体の反応式が得られる。



上式に示されるように、この電池全体の反応は、水素の燃焼により水が生じる反応とみな

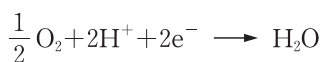
すことができる。なお、燃料電池には、電解液として KOH 水溶液を用いたアルカリ型の水素－酸素燃料電池などもある。アルカリ型の水素－酸素燃料電池における各極での反応は、次のようである（上記の①，②'式の両辺に、それぞれ  $2\text{OH}^-$ ， $4\text{OH}^-$  を加えて整理すれば得られる）。



問 1, 2

- a, c ①式では、 $\text{H}_2$  が電子を放出して酸化されている。つまり、A 電極は電池の負極となる。  
b, d ②'式では、 $\text{O}_2$  が電子を受け取り還元されている。つまり、B 電極は電池の正極である。

ア～ウ 反応は上記②'式のようなのであるが、②式では左辺に「 $+2\text{e}^-$ 」とあることより、 $\frac{②'}{2}$  とすればよい。



問 3 ②'式より、 $\text{O}_2$  が 1 mol 反応すると電子が 4 mol 流れるので、求める電気量は

$$\frac{100 \times 10^{-3}}{22.4} \times 4 \times 9.65 \times 10^4 = 1.72 \times 10^3 \text{ [C]}$$

問 4 標準状態における体積が 200mL の水素の物質量は  $\frac{200 \times 10^{-3}}{22.4}$  mol より、完全燃焼によ

り放出される熱量は、1mol の水素が完全燃焼すると 286kJ の熱量が放出されることより

$$\frac{200 \times 10^{-3}}{22.4} \times 286 = 2.55 \text{ [kJ]}$$

【3】

解答

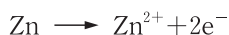
問1 金, 銀

問2 2.8g

解説

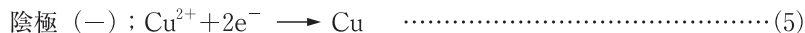
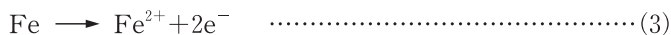
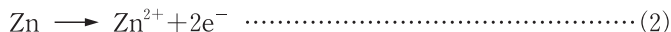
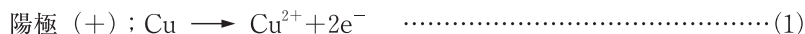
問1 粗銅の電極には, 不純物として, 亜鉛 Zn, 金 Au, 銀 Ag, 鉄 Fe, ニッケル Ni が含まれている。これらの6種類の金属のイオン化列は

$Zn > Fe > Ni > (H_2) > Cu > Ag > Au$  である。不純物のうち, 銅よりもイオン化傾向が大きい Zn, Fe, Ni は電気分解により銅電極からイオンとして溶液中に溶け出す。



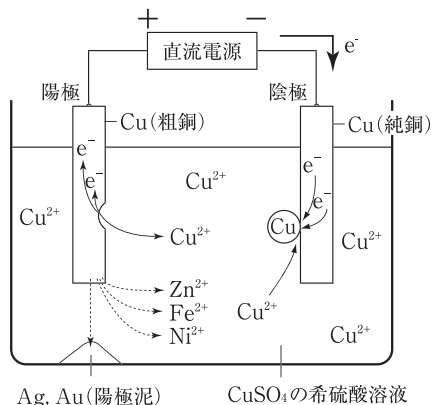
銅よりもイオン化傾向が小さい Ag, Au は, まわりの金属がイオンとなって溶け出すことにより銅電極からはがれ落ち, 金属のまま陽極の下に沈殿する。これが陽極泥である。

問2 この銅の電解精錬での陽極, 陰極の反応は, 次のようになる。



(2)~(4)の反応により, 陽極から溶出される銅(II)イオンの量より陰極で析出する銅(II)イオンの量が上回る。よって, 溶液中の銅(II)イオンの濃度は減少する。電気分解で水溶液中に溶けだした不純物の金属 ((2)~(4)) の質量は, 次のようになる。

$$67.14 - 0.34 - (66.50 - 0.0400 \times 63.5) = 2.84 \text{ [g]}$$



Ag, Au(陽極泥) CuSO<sub>4</sub>の希硫酸溶液

## 5章 熱化学

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

I 21kJ/mol

II 問1 3231

問2 ア；3, イ；2, ウ；3

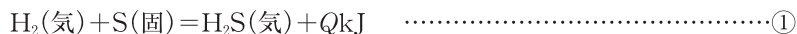
問3 1271

問4 1360

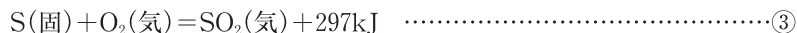
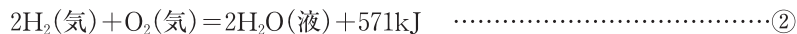
#### 解説

I 生成熱とは、ある化合物を構成している元素の単体から、その化合物 1 mol をつくり出すときの反応熱のことである。

硫化水素  $\text{H}_2\text{S}$  を構成している元素は水素 H と硫黄 S であり、その単体は  $\text{H}_2$ (気) と S(固体) であるから、 $\text{H}_2\text{S}$  の生成熱を  $Q$  [kJ/mol] とすると、その生成を表す熱化学方程式は次のようになる。



ここで、与えられた 3 つの熱化学方程式を順に②～④とすると



①式は、② $\times\frac{1}{2}$  + ③ - ④ $\times\frac{1}{2}$ より得られるので

$$Q = \frac{571}{2} + 297 - \frac{1124}{2} = 20.5 \text{ [kJ/mol]}$$



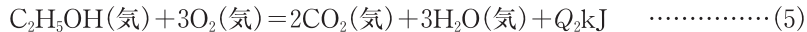
II

問1  $Q_1$  は、エタノール 1 mol のすべての結合を切るのに要するエネルギー（解離エネルギー\*）である。問題の構造式より、エタノールには、C-H 結合が5つ、C-C 結合が1つ、C-O 結合が1つ、O-H 結合が1つ含まれるので、与えられた結合エネルギーより

$$Q_1 = 412 \times 5 + 348 + 360 + 463 = 3231 \text{ [kJ/mol]}$$

\* 3原子以上から構成される多原子分子の場合、気体分子 1mol 中に含まれるすべての共有結合を切断して、バラバラの原子にするのに必要なエネルギーをその分子の解離エネルギーという。したがって、解離エネルギーは、分子を構成する各結合エネルギーの和となる。

問2 エタノール中の炭素原子 C 数が 2 より、イは 2、水素原子 H 数が 6 より、ウは 3 である。よって、右辺の酸素原子 O 数が 7 より、アは 3 となる。



問3 求める反応熱  $Q_2$  は、エタノール（気）の燃焼熱である。気体反応では

$$\begin{aligned} (\text{反応熱}) &= (\text{生成物における結合エネルギーの総和}) \\ &\quad - (\text{反応物における結合エネルギーの総和}) \end{aligned}$$

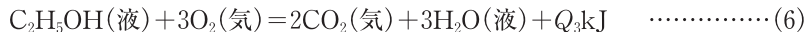
の関係式が成り立つので、これを (5) 式に適用すると

$$\begin{aligned} Q_2 &= \{(\text{CO}_2 \text{ の解離エネルギー}) \times 2 + (\text{H}_2\text{O} \text{ の解離エネルギー}) \times 3\} \\ &\quad - \{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ の解離エネルギー}) + (\text{O}_2 \text{ の結合エネルギー}) \times 3\} \\ &= (1609 \times 2 + 926 \times 3) - (3231 + 498 \times 3) \\ &= 1271 \text{ [kJ/mol]} \end{aligned}$$

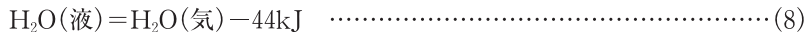
なお、与えられた(1)~(4)式を加減乗除して、(5)式を完成させることもできる。(3) × 2 + (4) × 3 - (1) - (2) × 3 より、次の式が得られる。



問4 求める反応熱  $Q_3$  は、エタノール（液）の燃焼熱である。(6)式は、(5)式とはエタノールと水が液体か気体かという点のみが異なるので、次のように書ける。



ここで、エタノールおよび水の蒸発熱（吸熱反応）は、次の熱化学方程式で表される。



したがって、(5) + (7) - (8) × 3 より、次の式が得られる。



**【2】****解答**

問1 2.3kJ

問2  $5.0 \times 10^{-2}$  mol

問3 46

問4 2.8kJ

問5 56

問6  $1.02 \times 10^2$ **解説**

問1 実験Iでは、NaOH 2.0 g と水 98g を反応させたので、水溶液の質量は 100g である。水溶液 1.0g の温度を 1.0℃ 上昇させるのに必要なエネルギーが 4.2J であるので、求める熱量は

$$4.2 \times 100 \times 5.5 = 2.31 \times 10^3 \text{ [J]} = 2.31 \text{ [kJ]}$$

問2 NaOH の式量が 40.0 であるので、物質量は次のように求められる。

$$\frac{2.0}{40.0} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

問3 与えられた熱化学方程式は、NaOH の溶解熱を表すものである。したがって、問1 の値を 1.0mol あたりに換算すればよい。

$$\frac{2.31}{5.0 \times 10^{-2}} = 46.2 \text{ [kJ/mol]}$$

問4 混合後の水溶液の体積を 100mL として、その質量は、与えられた密度より、100g である。問1 と同様に

$$4.2 \times 100 \times 6.7 = 2.81 \times 10^3 \text{ [J]} = 2.81 \text{ [kJ]}$$

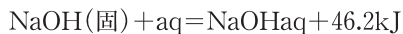
問5 反応させた HCl および NaOH は

$$1.0 \times \frac{50}{1000} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

であることより、問3 と同様に、問4 で求めた値を、酸・塩基 1mol あたりに換算すると

$$\frac{2.81}{5.0 \times 10^{-2}} = 56.2 \text{ [kJ/mol]}$$

問6 問3 と問5 の熱化学方程式は以下のようになる。



両式を足し合わせて、問6 の熱化学反応式を得る。



したがって、求める値は

$$46.2 + 56.2 = 102.4 \text{ [kJ]}$$

【3】

解答

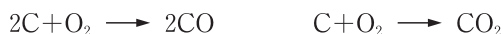
問1  $\boxed{1}.\boxed{5} \times 10^3 \text{kJ}$

問2  $\boxed{1}\boxed{5} \text{ mol}$

問3  $\boxed{1}\boxed{8} \text{ mol}$

解説

問1 燃焼して一酸化炭素になった黒鉛の物質量を  $x$  [mol], 二酸化炭素になった黒鉛の物質量を  $y$  [mol] とする。燃焼の反応式は以下のとおり。



下線(ア)の燃焼後の気体の物質質量から

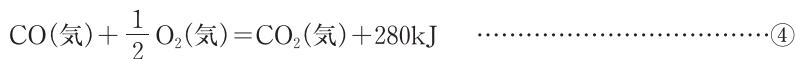
$$x = y \quad \dots\dots\dots \text{①}$$

が成り立つ。また、下線(ア)の燃焼で消費された酸素の物質質量から

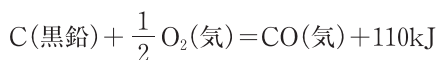
$$\frac{1}{2}x + y = 4.50 \quad \dots\dots\dots \text{②}$$

が成り立つ。①式、②式を解くと、 $x = y = 3.00$  [mol] である。

黒鉛と一酸化炭素の燃焼熱がそれぞれ 390kJ/mol, 280kJ/mol なので、その熱化学方程式は



③式 - ④式より、一酸化炭素の生成熱を表す熱化学方程式は次のように求められる。



したがって、下線(ア)で発生した熱量は

$$390 \times 3.00 + 110 \times 3.00 = 1500 \text{ [kJ]}$$

問2 下線(ア)で燃焼しなかった黒鉛を  $z$  [mol] とすると、下線(ア)と下線(イ)で発生した熱量から、次式が成り立つ。

$$280 \times 3.00 + 390 \times z = 1500 \times 2.90 \qquad \therefore z = 9.00 \text{ [mol]}$$

したがって、はじめに容器に入れた黒鉛の物質量は

$$3.00 + 3.00 + 9.00 = 15.00 \text{ [mol]}$$

問3 下線(イ)で新たに加えた酸素のうち、反応した物質量を  $X$  [mol], 反応せず残った物質量を  $Y$  [mol] とすると、下線(イ)の燃焼(3.00molのCOと9.00molのCの燃焼)で消費された酸素の物質質量から、次式が成り立つ。

$$1.50 + 9.00 = X \quad \dots\dots\dots \text{⑤}$$

また、下線(ア)と下線(イ)の燃焼後の気体の物質質量から、次式が成り立つ。

$$15.00 + Y = 6.00 \times 3.75 \quad \dots\dots\dots \text{⑥}$$

⑤式、⑥式を解くと、 $X = 10.50$  [mol],  $Y = 7.50$  [mol] である。したがって、新たに加えた酸素の物質量は

$$10.50 + 7.50 = 18.00 \text{ [mol]}$$



会員番号	
------	--

氏名	
----	--