

## 2章-1 化学平衡

### 問題

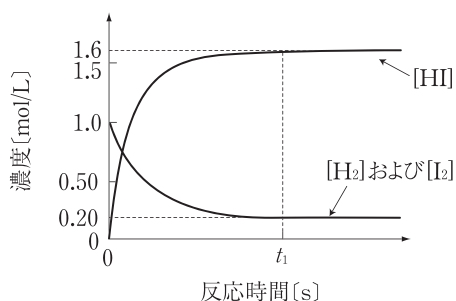
#### ■ 演習

#### 【1】

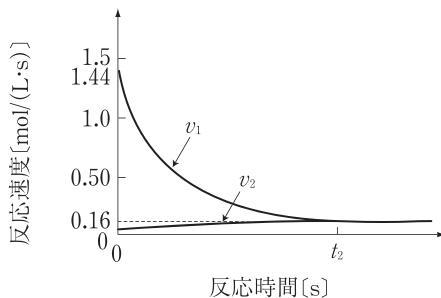
#### ■ 解答

問1 あ；4.5    い；(c)    う； $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$     え；64    お；0.4    か；0.4    き；3.2  
く；0.2    け；0.2    こ；1.6

問2



問3



問4 ① できない

(理由) この反応において正逆いずれの反応が進んでも気体分子数は不変であるため。

② できる

(条件) 反応容器を冷却する。

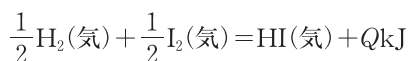
(理由) この反応は発熱反応なので、冷却すると発熱の方向に平衡が移動し、ヨウ化水素濃度が増加する。

③ できない

(理由) 触媒の有無は、平衡状態には全く影響を及ぼさないため。

#### ■ 解説

問1 あ ヨウ化水素の生成熱を  $Q$  [kJ/mol] とすると



反応に関係している物質がすべて気体であるため、反応熱は結合エネルギーを用いて次のように求められる。

$$(\text{反応熱}) = (\text{生成物の結合エネルギーの総和}) - (\text{反応物の結合エネルギーの総和})$$

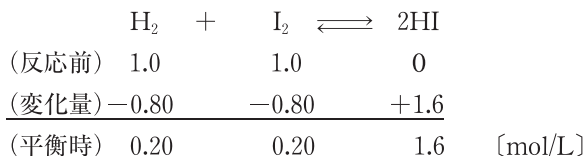
$$\therefore Q = 295 - \left( 432 \times \frac{1}{2} + 149 \times \frac{1}{2} \right) = 4.5 \text{ [kJ]}$$

い、う 可逆反応において正反応の反応速度  $v_1$  と逆反応の反応速度  $v_2$  が等しくなると、見かけ上反応が止まった状態(つまり、反応物および生成物の濃度がそれ以上変化しなくなる状態)になる。この状態を平衡状態という。平衡状態においては、次の関係が成り立つ。 $v_1 = v_2$  より

$$k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2$$

$$\therefore \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = K \quad (\text{平衡定数})$$

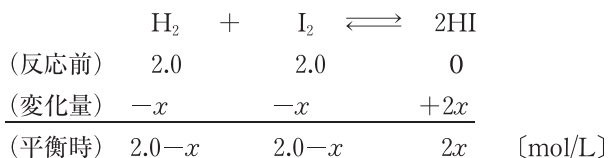
え HI が 1.6mol 生成したことより、反応した  $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  はそれぞれ 0.80mol であることがわかる。よって



ゆえに、平衡定数  $K$  は次のように計算できる。

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{1.6^2}{0.20 \times 0.20} = 64 \quad (\text{単位なし})$$

お～き 反応 2 では、反応 1 で平衡に達した後にさらに水素とヨウ素を 1.0mol ずつ加えているが、反応開始時に 2.0mol ずつの水素およびヨウ素を反応させても全く同じ平衡に達する。そこで簡単のために、最初に水素とヨウ素が 2.0mol ずつあり、これが  $x$  [mol] ずつ反応するとして、量関係を表すと、次のようになる。



温度が変わらなければ平衡定数  $K$  は不変なので、平衡状態における各物質のモル濃度を  $[\text{H}_2]_2$ ,  $[\text{I}_2]_2$ ,  $[\text{HI}]_2$  とすると

$$K = \frac{[\text{HI}]_2^2}{[\text{H}_2]_2 [\text{I}_2]_2} = \frac{(2x)^2}{(2.0 - x)^2} = 64 \quad (\text{単位なし})$$

$0 < x < 2$  より、 $x = 1.6$  となる。ゆえに、平衡時において  $[\text{H}_2]_2 = [\text{I}_2]_2 = 0.40$  [mol/L],  $[\text{HI}]_2 = 3.2$  [mol/L] となる。

く～こ 反応 1 が右向きに進んで水素およびヨウ素が消失し、すべてヨウ化水素になったとすると、2.0mol のヨウ化水素が生成する。したがって、2.0mol のヨウ化水素から反応を始めたとしても反応 1 と同じ平衡に達するので、平衡時の各物質のモル濃度は反応 1 と同じである。

問2 各物質のモル濃度について、次のことがいえる。

$H_2$ ,  $I_2$ ; 反応前は  $1.0\text{mol/L}$  であるが、反応が進むとともに減少し、平衡時には  $0.20\text{mol/L}$  となる。またその減少速度は、 $H_2$  や  $I_2$  の濃度が大きいほど大きい。

$HI$ ; 反応前は  $0$  であるが、反応が進むとともに増加し、平衡時には  $1.6\text{mol/L}$  となる。

これらをグラフに表すとよい。

問3 反応2の概略は次のとおりである。反応開始時の各物質のモル濃度は

$$[H_2]_0 = [I_2]_0 = 1.2 \text{ [mol/L]}, \quad [HI]_0 = 1.6 \text{ [mol/L]}$$

正反応が進み、 $H_2$  と  $I_2$  の濃度が減少するにしたがって正反応の反応速度  $v_1$  は小さくなる ( $v_1$  は、 $H_2$  のモル濃度と  $I_2$  のモル濃度の積に比例)。また、 $HI$  の濃度の増加にともなって逆反応の反応速度  $v_2$  は大きくなる ( $v_2$  は、 $HI$  のモル濃度の二乗に比例)。  $v_1 = v_2$  となるときが、平衡に達するときであり、その後は  $v_1 = v_2$  のまま一定に保たれる。

$$\text{平衡時: } v_1 = v_2$$

なお、反応開始時および平衡時における反応速度は、それぞれ次のようである。

反応開始時; 題意より、 $k_1 = 1.0 \text{ [L/(mol}\cdot\text{s)]}$ , また問1より  $K = \frac{k_1}{k_2} = 64$  であるから、

$k_2 = \frac{1.0}{64} \text{ [L/(mol}\cdot\text{s)]}$  である。よって

$$v_{1(\text{開始時})} = k_1 [H_2]_0 [I_2]_0 = 1.0 \times 1.2 \times 1.2 = 1.44 \text{ [mol/(L}\cdot\text{s)]}$$

$$v_{2(\text{開始時})} = k_2 [HI]_0^2 = \frac{1.0}{64} \times (1.6)^2 = 0.04 \text{ [mol/(L}\cdot\text{s)]}$$

平衡時;

$$v_{1(\text{平衡時})} = (v_{2(\text{平衡時})}) = k_1 [H_2] [I_2] = 1.0 \times 0.4 \times 0.4 = 0.16 \text{ [mol/(L}\cdot\text{s)]}$$

これらを考慮してグラフを表すとよい。

問4 ある可逆反応が平衡状態にあるとき、温度、圧力、濃度などを変化させると、その変化をやわらげる方向に平衡移動が起こる。これをルシャトリエの原理という。①～③の操作については、具体的に次のようになる。

- ① この反応においては、正逆いずれの反応が進んでも気体分子数は不変である。したがって、圧力を変えても平衡は移動しない。
- ② この反応は発熱反応である。したがって冷却すると、発熱の方向に平衡が移動し、ヨウ化水素濃度が増加する。
- ③ 触媒とは、自分自身は変化せずに化学反応の速さを変える作用をする。触媒の有無によって、反応の途中の状態には違いがあるが、反応前後では違いがないので、触媒の有無は、平衡状態には全く影響を及ぼさない。すなわち、触媒を加えても平衡は移動しない。

**【2】**

**解答** .....

問1 a ; (1)    b ; (3)    c ; (4)    d ; (1)    e ; (3)

問2 ア 化学平衡(質量作用)    イ  $\frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$     ウ  $\frac{p_{N_2O_4}}{(p_{NO_2})^2}$     エ 赤褐

オ  $5.00 \times 10^4$     カ  $1.60 \times 10^4$     キ  $6.64 \times 10^{-5}$     ク  $4.55 \times 10^4$

ケ  $3.5 \times 10^3$     コ  $1.7 \times 10^{-3}$

**解説** .....

化学反応が平衡状態にあるとき



のような反応式において、平衡定数を  $K$  として

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

が一定となるような法則のことを「化学平衡の法則(質量作用の法則)」という。反応②が平衡状態にあるので、濃度平衡定数は次のように表される。

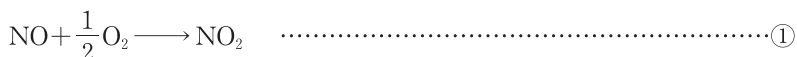


$$K_c = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} \dots\dots\dots \text{イ}$$

圧平衡定数は濃度を圧力に書き換えればよい。

$$K_p = \frac{p_{N_2O_4}}{(p_{NO_2})^2} \dots\dots\dots \text{ウ}$$

一酸化窒素および酸素は無色であるが、二酸化窒素は「赤褐色」を呈する。



[ 操作 I ]

いま、一定体積(1.00L)、一定温度(300K)で NO、O<sub>2</sub> が  $1.00 \times 10^5 : 5.00 \times 10^4 = 2 : 1$  の圧力比で存在しており、反応①より、NO と O<sub>2</sub> はちょうど 2 : 1 の比で反応するため、これらはいずれかが残ることなく完全に反応する。生成する NO<sub>2</sub> は、反応した NO と同物質量であるが、隔壁を取り除くことで、体積が 2 倍になっているので、すべての NO<sub>2</sub> がそのまま残っているとすると、容器中の NO<sub>2</sub> の圧力は、ボイルの法則より次のように求められる。

$$\frac{1.00 \times 10^5 \times 1.00}{2.00} = 5.00 \times 10^4 \text{ [Pa]} \dots\dots\dots \text{オ}$$

実際には NO<sub>2</sub> と N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が平衡状態にある。生じている N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の分圧を  $x$  [Pa] とすると

	$2NO_2$	$\rightleftharpoons$	$N_2O_4$	
(反応前)	$5.00 \times 10^4$		0	
(変化量)	$-2x$		$+x$	
(平衡時)	$5.00 \times 10^4 - 2x$		$x$	[Pa]

となる。ここで、 $p_{N_2O_4}$  が  $1.70 \times 10^4$  Pa であることから

$$x = 1.70 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

$$p_{\text{NO}_2} = 5.00 \times 10^4 - 2 \times 1.70 \times 10^4 = 1.60 \times 10^4 \text{ [Pa]} \quad \dots\dots\dots \text{カ}$$

とわかる。よって、27°Cにおける圧平衡定数は次のように求められる。

$$K_{p27} = \frac{1.70 \times 10^4}{(1.60 \times 10^4)^2} = 6.640 \times 10^{-5} \text{ [Pa}^{-1}] \quad \dots\dots\dots \text{キ}$$

[ 操作Ⅱ ]

次に、温度を 0°C にしたときについて同様に考える。すべて NO<sub>2</sub> のまま残っているとすると、ボイル・シャルルの法則より

$$5.00 \times 10^4 \times \frac{273}{273+27} = 4.55 \times 10^4 \text{ [Pa]} \quad \dots\dots\dots \text{ク}$$

生じている N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の分圧を  $y$  [Pa] とすると

	$2\text{NO}_2$	$\rightleftharpoons$	$\text{N}_2\text{O}_4$	
(反応前)	$4.55 \times 10^4$		0	
(変化量)	$-2y$		$+y$	
(平衡時)	$4.55 \times 10^4 - 2y$		$y$	[Pa]

となり、 $y = 2.10 \times 10^4$  [Pa] より、 $p_{\text{NO}_2} = 3.5 \times 10^3$  [Pa] (ケ) である。

$$K_{p0} = \frac{2.10 \times 10^4}{(3.5 \times 10^3)^2} = 1.71 \times 10^{-3} \text{ [Pa}^{-1}] \quad \dots\dots\dots \text{コ}$$

反応②は発熱反応であり、温度を下げると、ルシャトリエの法則より、右側に反応が進む。また、NO<sub>2</sub>は赤褐色、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は無色であるから、このとき気体の色は薄くなった。

[ 操作Ⅲ ]

温度一定のまま圧縮すると気体の濃度が上昇するので一時的に気体の色は濃くなった。このあと、圧力上昇を緩和する方向である右向きに平衡が移動し、最終的には色は圧縮直後に比べて薄くなった。

**【3】**

**解答** .....

問1 -57.2kJ

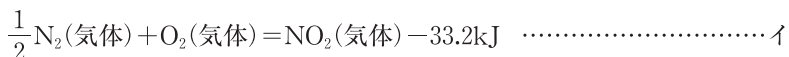
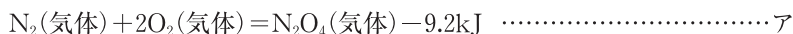
問2 (i) (b) (ii) (c) (iii) (a) (iv) (a) (v) (c)

問3 33%

問4  $4.2 \times 10^4 \text{Pa}$

**解説** .....

問1 与えられた生成熱を熱化学方程式で表すと次のようになる。

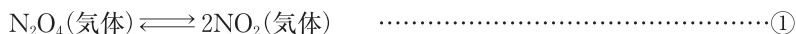


イ式  $\times 2$  - ア式より



$$\therefore Q = -57.2 \text{ [kJ/mol]}$$

問2



(i) 加圧すると、平衡は圧力を下げるように移動するので、式①の左側の方向、すなわち  $\text{N}_2\text{O}_4$  の生成の方向に移動する。

(ii) 温度と体積を一定に保って希ガスを加えると、全圧は増加するが、 $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の分圧は変化しないので平衡は移動しない。

(iii) ②より、右向き反応は吸熱反応であるから、加熱すると右向きに平衡が移動する。

(iv) 温度と圧力を一定に保って希ガスを加えると、圧力を一定に保つように体積が増加し、 $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の分圧(濃度)がともに低下する。したがって、 $\text{N}_2\text{O}_4$  と  $\text{NO}_2$  の分圧の和を大きくしようと、平衡は式①の右側の方向に移動する。

(v) 触媒を加えても反応速度が大きくなるだけで、平衡状態には影響しない。

問3 20% の  $\text{N}_2\text{O}_4$  が分解して平衡状態に達するので、各気体の物質量は次のように求められる。

$$\text{N}_2\text{O}_4 \quad 8.0 \times 10^{-2} \times 0.80 = 6.4 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

$$\text{NO}_2 \quad 8.0 \times 10^{-2} \times 0.20 \times 2 = 3.2 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

したがって、 $\text{NO}_2$  の分圧 [%] は、モル分率より次のように求められる。

$$\frac{3.2 \times 10^{-2}}{6.4 \times 10^{-2} + 3.2 \times 10^{-2}} \times 100 = 33.3 \text{ [%]}$$

問4 全圧を  $P$  [Pa] とすると、式①の圧平衡定数  $K_p$  は次のように表される。

$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{1}{3}P\right)^2}{\frac{2}{3}P} = \frac{1}{6}P$$

$P$  は、気体の状態方程式を用いて次のように求められる。

$$\frac{(6.4+3.2) \times 10^{-2} \times 8.3 \times 10^3 \times 313}{1.0} = 2.49 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

したがって、圧平衡定数は、次のようになる。

$$\frac{1}{6} \times 2.49 \times 10^5 = 4.15 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

【4】

解答

ア 温度を高くすると吸熱の方向、すなわち左に平衡が移動し、気体 A と B の分圧が大きくなり、C の分圧が小さくなる。したがって、平衡定数  $K$  の値は小さくなる。

イ 1.5mol

ウ 1.2Q [kJ]

解説

イ 平衡に達するまでに  $Q$ [kJ] の熱が発生するためには、A、B それぞれが 1 mol ずつ反応し、C が 1 mol 生成すればよい。A、B のはじめの物質量が  $n$ [mol] であるから、平衡状態における各物質の物質量は次のように表される。

	A(気) + B(気) $\rightleftharpoons$ C(気)			単位
反応前	$n$	$n$		mol
平衡時	$n-1$	$n-1$	1	mol

平衡時における気体の全物質質量 =  $2n-1$  [mol]

また、(分圧) = (全圧)  $\times$  (モル分率) より

$$P_A = P_B = \frac{n-1}{2n-1} \times 1 \times 10^5 \text{ [Pa]}, \quad P_C = \frac{1}{2n-1} \times 1 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$\therefore K = \frac{P_C}{P_A \cdot P_B} = \frac{\frac{1}{2n-1} \times 10^5}{\left(\frac{n-1}{2n-1} \times 10^5\right)^2} = 8 \times 10^{-5} \text{ [Pa}^{-1}\text{]}$$

整理すると

$$8n^2 - 18n + 9 = 0$$

$$(2n-3)(4n-3) = 0$$

$$\therefore n = \frac{3}{2}, \frac{3}{4} \text{ [mol]}$$

$n > 1$  より、 $n = 1.5$  [mol] と決まる。

ウ 全圧が  $3.0 \times 10^5$  Pa になっても温度が  $t$  [°C] で一定なので平衡定数は変化せず

$$K = 8 \times 10^{-5} \text{ [Pa}^{-1}\text{]}$$

A、B のはじめの物質量を  $1.5$  mol、平衡状態に到達するまでに反応した A の物質量を  $x$  [mol] とすると、各気体の物質量は以下のように表される。

	A(気) + B(気) $\rightleftharpoons$ C(気)			単位
反応前	1.5	1.5		mol
平衡時	$1.5-x$	$1.5-x$	$x$	mol

平衡時における気体の全物質質量 =  $3.0-x$  [mol]

平衡時における各気体の分圧は

$$P_A = P_B = \frac{1.5-x}{3.0-x} \times 3 \times 10^5 \text{ [Pa]}, \quad P_C = \frac{x}{3.0-x} \times 3 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

これらを平衡定数の式に代入すると次式が得られる。



$$K = \frac{P_C}{P_A \cdot P_B} = \frac{\frac{x}{3.0-x} \times 3 \times 10^5}{\left(\frac{1.5-x}{3.0-x} \times 3 \times 10^5\right)^2} = 8 \times 10^{-5} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

$$\therefore x = 1.2, 1.8 \text{ [mol]}$$

$x < 1.5$  でなければならないので,  $x = 1.2$  [mol] と決まる。

A が 1 mol 反応すると  $Q$  [kJ] の発熱がある。平衡に達するまでに A が 1.2 mol 反応している。したがって, 発生する熱は  $1.2Q$  [kJ] である。

## 添削課題

### 解答

問1 (圧力) 圧力が大きくなると、分子の密度が高くなり、衝突する回数が増加するため、反応速度は大きくなる。(46字)

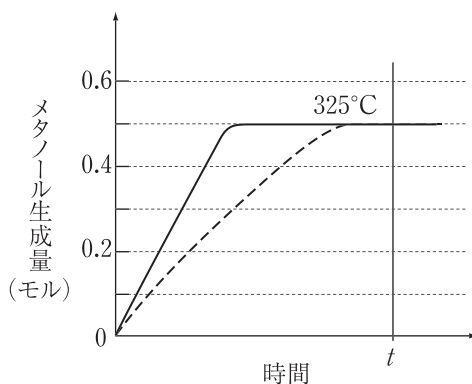
(温度) 温度が高くなると分子の熱運動が活発になり、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子が増し、反応速度は大きくなる。(57字)

問2 活性化エネルギー； $E_2$  反応熱  $Q$ ； $E_3$

問3 (1)  $K = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2}^2} (RT)^2 [\text{L}^2/\text{mol}^2]$

(2) a；発熱反応 b；下げ c；325°C d；到達している e；到達している  
f；到達していない g；反応速度が小さくなる

(3) (理由) 触媒を用いると活性化エネルギーが低下し、より早く平衡状態に達するが、温度一定では平衡定数は変わらないので、メタノールの生成量は変わらない。  
(69字)



### 解説

問3

(1) 濃度平衡定数は、反応に関与する物質の濃度を用いて次のように表される。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2}$$

気体の状態方程式より

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = \frac{n}{V} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{RT}, \quad [\text{CO}] = \frac{P_{\text{CO}}}{RT}, \quad [\text{H}_2] = \frac{P_{\text{H}_2}}{RT}$$

これらを代入して

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CO}][\text{H}_2]^2} = \frac{\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{RT}}{\frac{P_{\text{CO}}}{RT} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{RT}\right)^2} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2}^2} (RT)^2 [\text{L}^2/\text{mol}^2]$$

$\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2}^2}$ で表せる部分を圧平衡定数  $K_p$  という。

- (2) ②式の反応は、(a)発熱反応である。このため、温度を(b)下げるとメタノール生成の反応が進みやすいと考えられる。しかし、図2より、メタノールの生成量がもっとも大きい温度は(c)325℃である。

325℃、380℃では、グラフの形状より、反応は平衡状態に(d)、(e)到達していると考えてよい（生成量が一定になっている）。一方、270℃では、生成量は依然として増加しており、反応は平衡状態に(f)到達していないと判断できる。すなわち、低温では(g)反応速度が小さくなることが問題となる。

- (3) 触媒は活性化エネルギーを小さくし、反応速度を大きくする働きをもつ。同じ温度において、優れた触媒を用いた場合、平衡状態に達する時間が短くなる。しかし、325℃という同じ温度では平衡定数は一定なので、生成量が変わることはない。

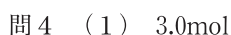
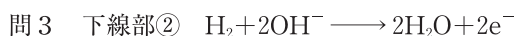
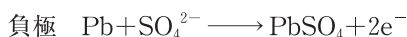
## 2章-2 総合演習(2)

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答



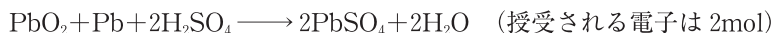
#### 解説

(a)

問1 鉛蓄電池は放電時に両電極ともに  $\text{PbSO}_4$  となることは暗記してはならない。

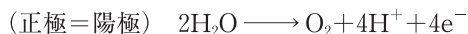
$\text{PbSO}_4$  は不溶性の塩のため、放電時、両電極ともに極板の質量が増えていく。生成物が極板に付着するため充電が可能であり、充電すると元の  $\text{Pb}$  と  $\text{PbO}_2$  に戻ることから繰り返し利用できる。

問2 陰極では  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$  の反応が起きる。析出した  $\text{Ag}$  が 27.0g (0.250mol) より、回路に流れた電子の物質量は 0.250mol である。鉛蓄電池を放電した際の反応は次のとおり。



反応式から「流れた電子の物質量」＝「消費された硫酸の物質量」＝「生成する水の物質量」であるから、減少した硫酸(ア)は 0.250mol、生成した水(イ)は  $0.250 \times 18.0 = 4.50[\text{g}]$  となる。

次に、充電時を考える。電極から気体が発生したことから、流した電子は「充電に使用されたもの」と「水の電気分解に使用されたもの」に分けられる。それぞれの電極で起きた気体の発生反応は次のとおり。

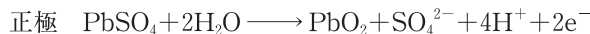
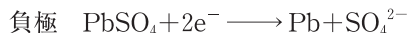


発生した気体の物質量は、 $\text{O}_2$  が 0.050mol、 $\text{H}_2$  が 0.100mol(消費された水は 0.100mol)であり、水の電気分解に使われた電子の物質量は 0.200mol とわかる。したがって、電気量(ウ)は

$$0.200 \times 9.65 \times 10^4 = 1.93 \times 10^4 \quad [\text{C}]$$

となる。充電で流された電子の総量は  $9.65 \times 1.00 \times 10^4 \text{C}$ 、すなわち 1.00mol であるので、充電には  $1.00 - 0.200 = 0.80$  [mol] が使用される。

充電時に起こる各極の反応は、問1の逆反応であるから



となる。ここから「電子を2mol流せば、 $\text{PbSO}_4$ が各極でPb、 $\text{PbO}_2$ にそれぞれ1molずつ戻り、同時に $\text{H}_2\text{SO}_4$ が2mol生成し、 $\text{H}_2\text{O}$ が2mol消費される」ことがわかる。

硫酸水溶液の濃度について考えてみる。 $\text{H}_2\text{O}$ は充電で0.80mol消費され、さらに電気分解によって0.100molが消費される。したがって、充電後の水の質量は

$$200 - 18.0 \times (0.80 + 0.100) = 183.8 \text{ [g]}$$

となる。充電前の $\text{H}_2\text{SO}_4$ は、質量モル濃度および水の質量から

$$1.00 \times 0.200 = 0.200 \text{ [mol]}$$

であり、充電後、0.80mol増えるため、1.00molとなる。これより、充電後の硫酸の質量モル濃度(エ)は次のように求められる。

$$\frac{1.00 \text{ [mol]}}{183.8 \times 10^{-3} \text{ [kg]}} = 5.44 \text{ [mol/kg]}$$

(b)

問3 燃料電池では、アルカリ型の場合は、 $\text{KOH}$ 水溶液を使用し、酸性型の場合は $\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液を使用する。

問4

(1) 流れた電流は

$$\frac{193 \text{ [W]}}{1.00 \text{ [V]}} = 193 \text{ [A]}$$

であるから、流れた電子の物質量は

$$\frac{193 \times 3.00 \times 10^3}{9.65 \times 10^4} = 6.00 \text{ [mol]}$$

と求められる。ここで、 $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ より、反応した水素の物質量は次のように求められる。

$$6.00 \times \frac{1}{2} = 3.00 \text{ [mol]}$$

(2) 与えられた燃焼熱を用いて、次のように求められる。

$$3.00 \times 286 = 858 \text{ [kJ]}$$

(3)  $1\text{W} = 1\text{J/s}$ より、 $1\text{W} \cdot \text{s} = 1\text{J}$ である。燃料電池の稼動により供給された電気エネルギーは

$$193 \text{ [W]} \times 3.00 \times 10^3 \text{ [s]} = 5.79 \times 10^5 \text{ [J]}$$

である。したがって、水素の燃焼反応による発熱量に対する割合は

$$\frac{5.79 \times 10^5}{858 \times 10^3} \times 100 = 67.4 \text{ [%]}$$

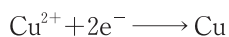
**【2】****解答**

問 i 4

問 ii 電解時間； $1.3 \times 10^3$  分 沈殿した金属の質量；16g**解説**

問 i 陽極では，Cu，Fe が溶解する。陽極の下には金属が沈殿したことから，陽極泥が金属 A であり，したがって，A は Cu よりもイオン化傾向が小さい Ag とわかる。

問 ii 陰極では Cu のみが析出する。



析出した Cu の物質量が

$$\frac{254.0}{63.5} = 4.00 \text{ [mol]}$$

なので，回路に流れた電子の物質量は 8.00mol である。電解時間を  $t$  [秒] とすると

$$9.65 \times t = 8.00 \times 9.65 \times 10^4$$

$$\therefore t = 8.00 \times 10^4 \text{ [秒]}$$

これを分に換算すればよい。

$$\frac{8.00 \times 10^4}{60} = 1.33 \times 10^3 \text{ [分]}$$

陽極から溶解した Cu は，質量パーセントを用いて  $265.0 \times 0.8000 = 212.0$  [g] と求められる。

陽極では，Cu と Fe がイオンになる際，電子が放出される。



Cu および Fe から放出される電子はそれぞれ次のように求められる。

$$\text{Cu} \quad \frac{212.0}{63.5} \times 2 = 6.677 \text{ [mol]}$$

$$\text{Fe} \quad 8.00 - 6.677 = 1.323 \text{ [mol]}$$

したがって，溶解した Fe の質量は

$$\frac{1.323}{2} \times 56 = 37.0 \text{ [g]}$$

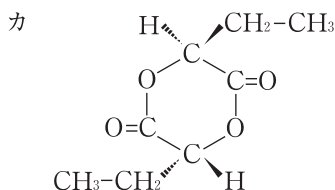
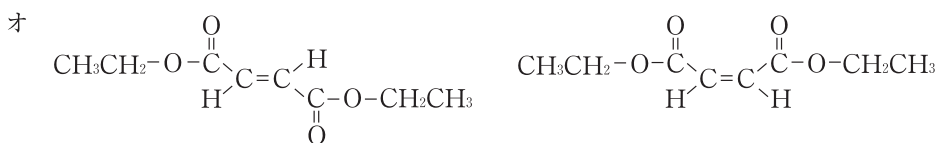
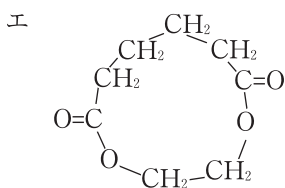
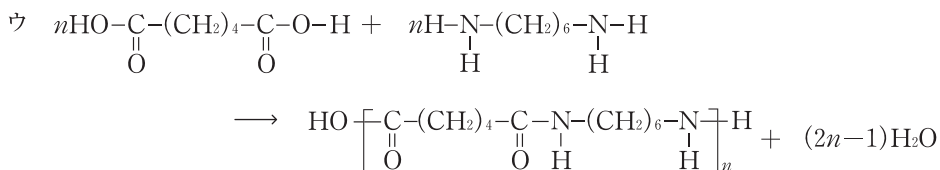
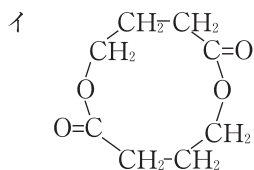
であるから，沈殿した金属 A の質量は

$$265.0 - 212.0 - 37.0 = 16.0 \text{ [g]}$$

と求められる。

【3】

解答



解説

リード文の条件を順番に整理していく。

(2) A～Dは炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたが気体は発生しなかったとあるのでCOOH基をもたない。

(3) A～Dは水酸化ナトリウム水溶液で加水分解され、また、その分子式からエステル結合をもつことがわかる。

A 1 mol(環状構造, 十員環)→E2 mol

したがって、Eは分子中に-COOHと-OHをもつ。

B1 mol(環状構造, 十員環)→F1 mol+G1 mol

C1 mol(鎖状構造)→H1 mol+I2 mol

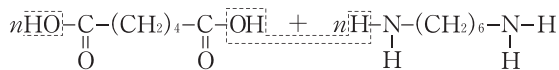
D\* 1 mol(環状構造, 六員環)→J1 mol+K1 mol

(4) 1 molのEにナトリウムを作用させると1 molの水素分子が発生したとある。すなわち、

1分子中に、Eは-OH（または-COOH）を2つもつ。(3)にも一致する。

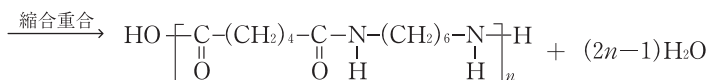


(5) 化合物Fとヘキサメチレンジアミンを縮合重合させると、6,6-ナイロン(ナイロン66)が得られたとあるので、化合物Fはアジピン酸である。



F: アジピン酸

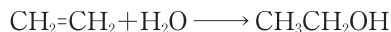
ヘキサメチレンジアミン



6,6-ナイロン

(6) Hに臭素を作用させると不斉炭素原子を有する化合物Lが得られたとある。Hを生じるCは環状構造をもたないので、その分不飽和結合を構造内に有すると予想される。ここでは炭素間の二重結合に臭素が付加したと考えられる。

(7) エチレンに水蒸気を作用させると化合物Iが得られたので、Iはエタノールである。

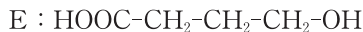


(8) JとKは光学異性体の関係にあるので、分子式は等しい。したがって、J・KとEは分子式は等しい。

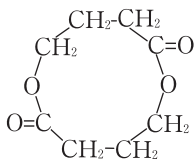
ア A1分子に水2分子が反応してE2分子が生じるので



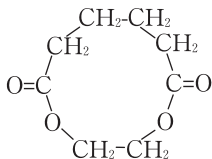
アでは分子式のみを解答すればよいが、イのために構造式を検討すると、エステル結合を生じるためのカルボキシ基とヒドロキシ基をひとつずつもつ構造が該当する。



イ アより、Aの構造式は



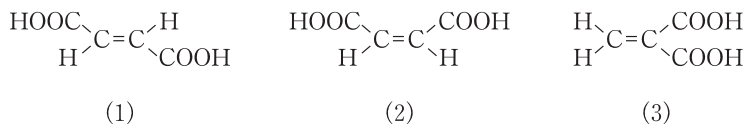
エ B1mol(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>)で環状構造、十員環→1mol HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH+G1molより、GはHO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OHである。化合物Bは



オ C1mol(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>)で鎖状構造→H(不飽和結合を含む)1mol+CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH(I)2molである。

Hの分子式を求めると、(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>+2H<sub>2</sub>O)-2C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O=C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>となる。上記量的関係より、Hは-COOHを2つもち、かつ、炭素間に不飽和結合を含むと考えることができる。したがって、Hとして考えられる構造式は

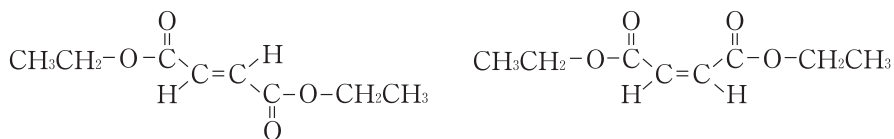




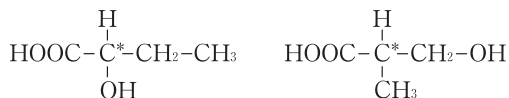
である。ここで、臭素の付加反応について考えると、(1)と(2)からは下図左に示すような、不斉炭素原子をもつ化合物が生じるが、(3)からは不斉炭素原子をもつ化合物は生じない(下図右)。



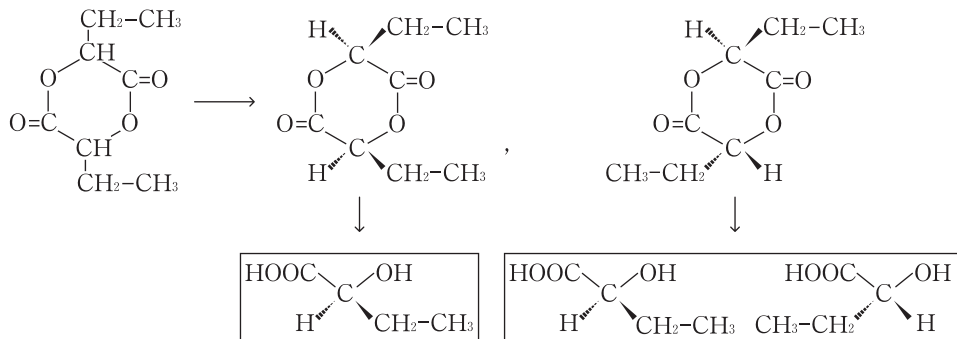
したがって、Cとして考えられる立体異性体の構造式は、次の2つである。



カ (8)より、J・Kの分子式は $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ である。E同様、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ をもつ。また、互いに光学異性体であることから、J・Kは不斉炭素原子をもつことがわかる。したがって、考えられる構造は



である。Dは六員環であるので、上記左の構造がエステル結合したものとわかる。



【4】

解答・解説

問1 あ：水酸化物イオン い：0.1 う：水 え：増加 お：小さ  
か：銀イオン き：0.1 く：水 け：大き

問2  $4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

問3 水溶液の体積は1Lである。流れた電子が0molのとき

$$[\text{OH}^-] = 0.1[\text{mol/L}] \quad \therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 1 \times 10^{-13}[\text{mol/L}]$$

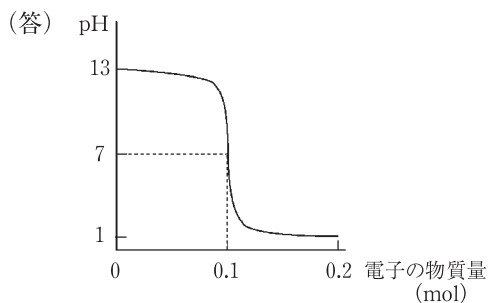
$$\therefore \text{pH} = 13$$

流れた電子が0.1molのとき、NaOHの溶解量に相当する $\text{OH}^-$ が酸化されたので、陽極室は中性の水溶液となる。

$$\therefore \text{pH} = 7$$

流れた電子が0.2molのとき、 $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ より、0.1molの $\text{H}^+$ が生じている。

$$[\text{H}^+] = 0.1[\text{mol/L}] \quad \therefore \text{pH} = 1$$



問4 (1)  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$

(2)  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$