

本科 1 期 7 月度

解答

Z 会 東大 進学 教室

# 高 2 東大 化学



## 11章 電気分解

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

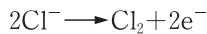
#### 解答

- (1) 陽極： $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$   
陰極： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- (2) 陽極： $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$   
陰極： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
- (3) 陽極： $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$   
陰極： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

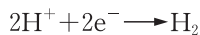
#### 解説

#### (1) HCl 水溶液 (塩酸)

陽極： $\text{Cl}^-$  が酸化され、塩素  $\text{Cl}_2$  が発生する。



陰極：水溶液中に存在する陽イオンは  $\text{H}^+$  のみであり、 $\text{H}^+$  が還元されて水素  $\text{H}_2$  が発生する。

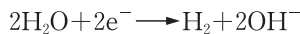


#### (2) NaOH 水溶液

陽極：水溶液中に存在する陰イオンは  $\text{OH}^-$  のみであり、 $\text{OH}^-$  が酸化されて  $\text{O}_2$  が発生する。

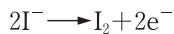


陰極： $\text{Na}$  や  $\text{K}$  はイオン化傾向が非常に大きい (= 酸化されやすい) ため、これらのイオンを水溶液で還元することはできない。よって、代わりに  $\text{H}_2\text{O}$  が還元されて水素  $\text{H}_2$  が発生する。



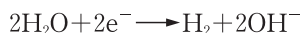
#### (3) KI 水溶液

陽極： $\text{I}^-$  が酸化され、ヨウ素  $\text{I}_2$  が生じる。



注：このとき、 $\text{I}_2$  は水溶液中の  $\text{I}^-$  と反応し、 $\text{I}_3^-$  (三ヨウ化物イオン) を生じる。 $\text{I}_3^-$  は水溶液中で褐色を示すため、陽極付近は褐色になる。

陰極：(2) で述べたように、 $\text{K}^+$  は還元されないので、 $\text{H}_2\text{O}$  が還元されて水素  $\text{H}_2$  が発生する。



【2】

解答

- 問1 A 陰極： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$   
 陽極： $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
- B 陰極： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$   
 陽極： $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
- C 陰極： $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$   
 陽極： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- D 陰極： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$   
 陽極： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

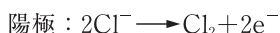
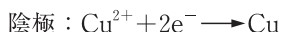
- 問2 C  
 問3 2 : 1  
 問4 1.3g  
 問5 80mL

解説

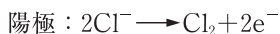
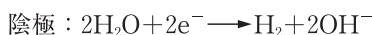
電気分解では、陰極は外部電源の負極に接続されているので、電子が流れ込み還元反応がおこる。逆に、陽極は外部電源の正極に接続されているので、酸化反応がおこり、ここから導線を通して電子は流れ出す。ここでは炭素電極を用いているので、電極は反応せず、水溶液中のイオンまたは水が反応する。

問1 A～Dでは、それぞれ次のような反応がおこっている。

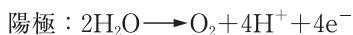
A (CuCl<sub>2</sub> 水溶液)



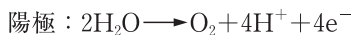
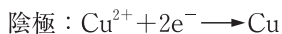
B (NaCl 水溶液) Na<sup>+</sup> は水溶液中で安定であり還元されないので、代わりに水が還元される。



C (AgNO<sub>3</sub> 水溶液) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は水溶液中で安定であり酸化されないので、代わりに水が酸化される。



D (CuSO<sub>4</sub> 水溶液) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は水溶液中で安定であり酸化されないので、代わりに水が酸化される。



問2, 4 流れた電気量は

$$2.00 \times 1930 = 3860 [\text{C}]$$

であるから、各極で反応した電子の物質量は

$$\frac{3860}{9.65 \times 10^4} = 4.00 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

電子  $4.00 \times 10^{-2} \text{mol}$  が流れたときに析出する金属は次のとおり。

$$\text{A, D} \cdots \text{Cu が } 2.00 \times 10^{-2} \text{mol} \quad (=63.5 \times 2.00 \times 10^{-2} = 1.27 [\text{g}])$$

$$\text{C} \cdots \cdots \text{Ag が } 4.00 \times 10^{-2} \text{mol} \quad (=108 \times 4.00 \times 10^{-2} = 4.32 [\text{g}])$$

問3 電子  $4 \text{mol}$  が流れると、Bの陽極では  $2 \text{mol}$  の  $\text{Cl}_2$  が、Dの陽極では  $1 \text{mol}$  の  $\text{O}_2$  が発生する。

問5 問4と同様に、流れた電子の物質量は  $4.00 \times 10^{-2} \text{mol}$  である。Bの陰極では  $1 \text{mol}$  の電子に対し、 $\text{OH}^-$  が  $1 \text{mol}$  生じるので、電気分解後には  $\text{OH}^-$  が  $4.00 \times 10^{-2} \text{mol}$  生じており、中和するには、同量の  $\text{H}^+$  が必要である。したがって、求める塩酸の体積を  $v[\text{mL}]$  とすると

$$0.50 \times \frac{v}{1000} = 4.00 \times 10^{-2}$$

$$\therefore v = 80 [\text{mL}]$$

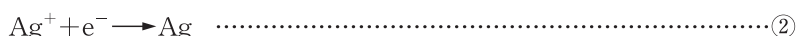
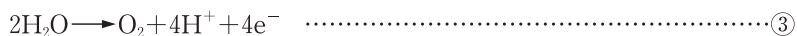
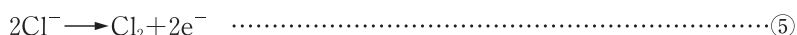
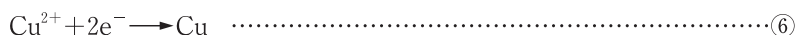
**【3】****解答**問1  $1.9 \times 10^4 \text{C}$ 

問2 22g

問3 1 : 3 : 2

**解説**

電解槽 A～C では、各極に白金電極を用いているので、一般に電極は反応しないと考えてよい。したがって、各極板上では、水溶液中のイオンまたは水が酸化または還元反応をする。

電解槽 A：硝酸銀  $\text{AgNO}_3$  水溶液陽極：水溶液中で  $\text{NO}_3^-$  は酸化されないで、代わりに  $\text{H}_2\text{O}$  が酸化されて  $\text{O}_2$  が発生する。陰極：存在する陽イオンは  $\text{H}^+$ 、 $\text{Ag}^+$  であり、イオン化傾向は  $\text{H} > \text{Ag}$  より、 $\text{Ag}^+$  が還元されて銀  $\text{Ag}$  が析出する。電解槽 B：希硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 陽極：水溶液中で  $\text{SO}_4^{2-}$  は酸化されないで、代わりに  $\text{H}_2\text{O}$  が酸化されて  $\text{O}_2$  が発生する。陰極：水溶液中に存在する陽イオンは  $\text{H}^+$  のみである。 $\text{H}^+$  が還元され、水素  $\text{H}_2$  が発生する。電解槽 C：塩化銅(Ⅱ)  $\text{CuCl}_2$  水溶液陽極： $\text{Cl}^-$  が酸化され、塩素  $\text{Cl}_2$  が発生する。陰極：存在する陽イオンは  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$  であり、イオン化傾向は  $\text{H} > \text{Cu}$  より、 $\text{Cu}^{2+}$  が還元されて銅  $\text{Cu}$  が析出する。

問1 直列に並んだ電解槽を電気分解するとき、どの電解槽でも同じ大きさの電流が流れる。

⑥式より、電解槽 C の陰極では、電子  $\text{e}^-$  が 2 mol 流れると  $\text{Cu}$  (原子量 63.5) が 1 mol 生成する。電解槽 C の陰極の質量が 6.35g 増加したことにより、流れた電子  $\text{e}^-$  の物質量は

$$\frac{6.35}{63.5} \times 2 = 0.20 [\text{mol}]$$

である。これより、求める電気量は

$$0.20 \times 9.65 \times 10^4 = 1.93 \times 10^4 [\text{C}]$$

問2 ②式より、電解槽 A の陰極では、1 mol の電子  $\text{e}^-$  が流れると  $\text{Ag}$  (原子量 108.0) が 1 mol 生成し、陰極板に付着する。問1 で求めたように、流れた電子  $\text{e}^-$  の物質量は 0.20 mol であるから、生成した銀の質量 (= 陰極板の増加質量) は

$$0.20 \times 108.0 = 21.6 [\text{g}]$$

問3 ①, ③, ④, ⑤式より, 4 mol の電子  $e^-$  が流れたとき, 各電解槽で発生する気体の量をまとめると次のようになる。

A ;  $O_2$  (1mol)

B ;  $O_2$  (1mol) と  $H_2$  (2mol)

C ;  $Cl_2$  (2mol)

したがって, 発生する気体の物質量の比は

A : B : C = 1 : 3 : 2

## 12章 熱化学方程式

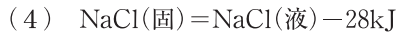
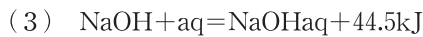
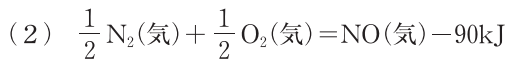
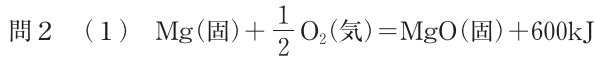
### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

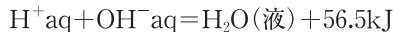
問1 ④



#### 解説

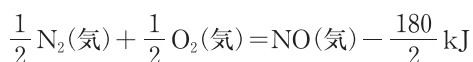
問1

- ① 反応物のもつエネルギーが生成物のもつエネルギーよりも大きいと発熱反応，その逆の場合に吸熱反応となる。(誤)
- ② 燃焼熱は，物質 1 mol が完全に燃焼するときの反応熱である。燃焼とは物質が激しく熱と光を出しながら酸化されることなので，つねに発熱反応である。(誤)
- ③ 生成熱は，物質 1 mol がその成分元素の単体から生成するときの反応熱である。物質が成分元素の単体から生成する反応は，発熱をとまなう場合，吸熱をとまなう場合の両方ありうる。(誤)
- ④ 溶解熱とは，溶質 1 mol を多量の溶媒に溶解するときの反応熱である。溶解は，発熱をとまなう場合と，吸熱をとまなう場合の両方ありうる。(正)
- ⑤ 中和熱とは，酸と塩基が反応し，水 1 mol を生じるときの反応熱である。



酸や塩基の種類によって多少の差異はあるが，中和によって 1 mol の水が生成すると約 57kJ の発熱が起こる。すなわち中和熱は，ほぼ一定しており，約 57kJ/mol であるといえることができる。(誤)

- ⑥ NO の生成熱とは，1 mol の NO を N の単体 ( $\text{N}_2$ ) と O の単体 ( $\text{O}_2$ ) から生じるときの反応熱であるから



としなければならない。(誤)

- ⑦ 水に硝酸銀を溶解させると， $\text{AgNO}_3$  1 mol あたり 23kJ の吸熱が起こるので，溶液の温度が下がる。(誤)

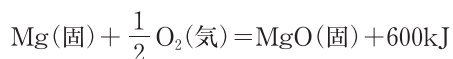
問2

- (1) Mg(原子量 24) 1.0g は物質質量にして  $\frac{1.0}{24}$  mol である。Mg の燃焼熱を  $x$ [kJ] とすると

$$1 : x = \frac{1.0}{24} : 25$$

$$\therefore x = 600 \text{ [kJ]}$$

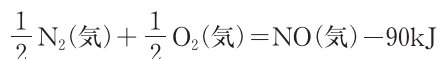
したがって、求める熱化学方程式は



- (2) 0.25mol の NO を窒素  $\text{N}_2$  と酸素  $\text{O}_2$  からつくるとき、22.5kJ の熱量が吸収されることから、1 mol の NO をつくるときに吸収される熱量は

$$22.5 \times \frac{1}{0.25} = 90 \text{ [kJ]}$$

したがって、一酸化窒素の生成熱は、次の熱化学方程式で表される。



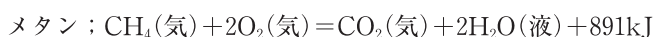
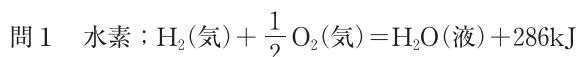
- (3) 物質を溶解するときの反応には発熱と吸熱の両方が考えられる。ここではとくに指示がないので、与えられた熱量は正と考えてよい。
- (4) 塩化ナトリウムの融解熱（固体から液体に変化するとき吸収される熱量。規則正しい固体の結晶を壊すには、エネルギーが必要である）は、28kJ/mol であることから、次の熱化学方程式で表される。





**【2】**

**解答**



問2 水素；62%

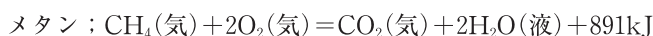
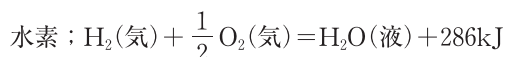
メタン；31%

二酸化炭素；7%

問3 42mol

**解説**

問1 燃焼熱とは、物質 1mol が完全燃焼するときには発生する熱量のことである。完全燃焼によって、構成元素の H は  $\text{H}_2\text{O}$  に、構成元素の C は  $\text{CO}_2$  になる。また、熱化学方程式においては、固体、液体、気体など、物質の状態を併記することが必要である。



問2 燃焼前の混合気体（水素、メタン、二酸化炭素）は、標準状態における体積が 1008L である。したがって全物質量は

$$\frac{1008}{22.4} = 45.0[\text{mol}]$$

混合気体中の水素とメタンの物質量比 2：1 より、メタンの物質量を  $n[\text{mol}]$  とすると、各気体の物質量は

$$\text{H}_2 : 2n[\text{mol}]$$

$$\text{CH}_4 : n[\text{mol}]$$

$$\text{CO}_2 : (45.0 - 3n)[\text{mol}]$$

したがって、混合気体の燃焼により発生した熱量（20482kJ）について、次式が成立する（燃焼する気体は  $\text{H}_2$  と  $\text{CH}_4$  のみで  $\text{CO}_2$  は燃焼しない）。

$$286 \times 2n + 891n = 20482$$

$$\therefore n = 14.0[\text{mol}]$$

混合気体に含まれる各気体の体積比は、物質量比に等しいので、 $\text{H}_2$  の体積パーセントは

$$\frac{\text{H}_2 \text{の物質量}}{\text{混合気体全体の物質量}} \times 100 = \frac{2n}{45.0} \times 100 = 62.2[\%]$$

$\text{H}_2 : \text{CH}_4 = 2 : 1$  であるから、メタンの体積パーセントは

$$\frac{62.2}{2} = 31.1[\%]$$

したがって、 $\text{CO}_2$  の体積パーセントは

$$100 - (62.2 + 31.1) = 6.7[\%]$$

となる。

問3 問1で表した熱化学方程式より、水素1 molの燃焼には酸素 $\frac{1}{2}$  mol、メタン1 molの燃焼には酸素2 molが必要である。また、二酸化炭素はこれ以上燃焼しないので、無関係である。また、問2で求めたように、水素が $(14.0 \times 2)$  mol、メタンが14.0 molあるので、必要な酸素の物質量は次のように計算される。

$$(14.0 \times 2) \times \frac{1}{2} + 14.0 \times 2 = 42.0 [\text{mol}]$$

**[3]**

**解答**

問1 89kJ

問2  $C_2H_5OH(液) + 3O_2(気) = 2CO_2(気) + 3H_2O(液) + 1372kJ$

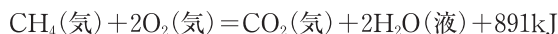
**解説**



問1 メタン  $CH_4$  の燃焼熱を  $Q[kJ/mol]$  とすると、メタンの完全燃焼を表す熱化学方程式は



よって、①式 + ②式  $\times 2$  - ③式より、 $Q = (394 + 286 \times 2 - 75) = 891[kJ]$  が得られる。



メタンの物質量は

$$\frac{2.24}{22.4} = 0.100[mol]$$

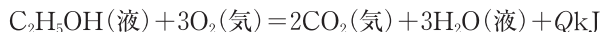
酸素の物質量は

$$\frac{8.96}{22.4} = 0.400[mol]$$

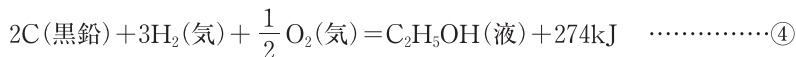
であり、メタンと酸素は1:2の物質量比で過不足なく反応するから、メタンは全て反応し、酸素が余ることがわかる。したがって、この反応による発熱量は

$$891 \times 0.100 = 89.1[kJ]$$

問2 エタノールの燃焼熱を  $Q[kJ/mol]$  とすると、エタノールの燃焼を表す熱化学方程式は、次のように書ける。



また、エタノール(液)の生成熱が  $274kJ/mol$  であることから、次の熱化学方程式が書ける。



①式  $\times 2$  + ②式  $\times 3$  - ④式より

$$Q = 394 \times 2 + 286 \times 3 - 274 = 1372[kJ/mol]$$

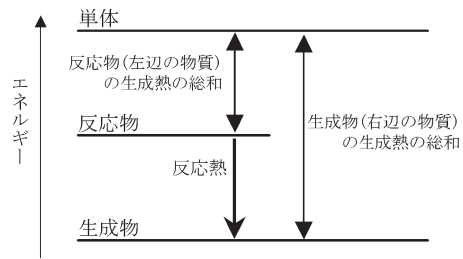
**別解** 反応に関する物質の生成熱がわかれば、反応熱は次のように求めることができる。

$$(\text{反応熱}) = (\text{生成物の生成熱の総和}) - (\text{反応物の生成熱の総和})$$

エタノールの燃焼を表す熱化学方程式において、生成物は  $2CO_2$  と  $3H_2O$ 、反応物は  $C_2H_5OH$  と  $3O_2$  であるから、反応熱は

$$(2 \times 394 + 3 \times 286) - (274 + 3 \times 0^*) = 1372[kJ]$$

\*単体の生成熱は  $0kJ/mol$  とする。よって反応物または生成物の中に単体が含まれていても、生成熱は化合物のみについて考えればよい。



# 13章 結合エネルギー

## 問題

### ■ 演習

【1】

### 解答

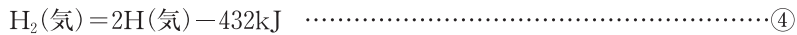
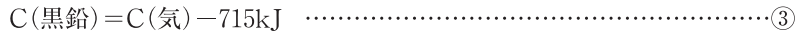
- (1) 413kJ/mol
- (2) 331kJ/mol
- (3) 104kJ/mol

### 解説

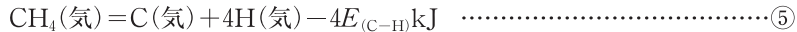
メタン  $\text{CH}_4$  およびエタン  $\text{C}_2\text{H}_6$  (いずれも  $25^\circ\text{C}$ ,  $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  では気体として存在している) の生成熱は、それぞれ  $74 \text{kJ/mol}$ ,  $84 \text{kJ/mol}$  であることを熱化学方程式で書くと、次のようになる。



また、炭素(黒鉛)の昇華熱(固体が完全に気体になるときに吸収する熱量)が  $715 \text{kJ/mol}$ ,  $\text{H}-\text{H}$  の結合エネルギーが  $432 \text{kJ/mol}$  であることを熱化学方程式で書くと、次のようになる。



(1) メタンには  $\text{C}-\text{H}$  結合が4つ含まれているので、 $\text{C}-\text{H}$  結合の結合エネルギー  $E_{(\text{C}-\text{H})}$  [kJ/mol] は、次式で表される。

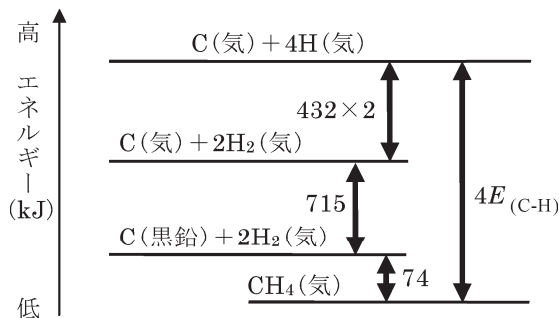


⑤式は、③+④×2-①より得られる。符号に注意して整理すると

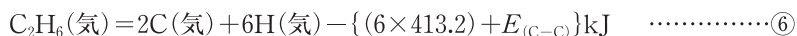
$$4E_{(\text{C}-\text{H})} = 715 + 432 \times 2 + 74$$

$$\therefore E_{(\text{C}-\text{H})} = 413.2 [\text{kJ/mol}]$$

この関係を、エネルギー図で表すと、次のようになる。



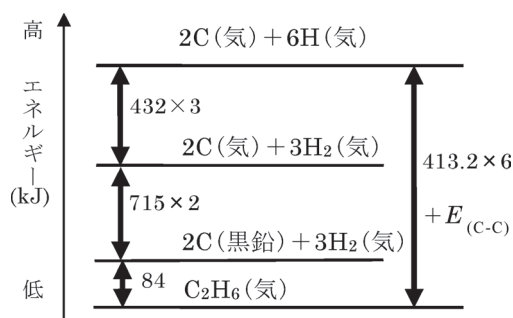
(2) エタン  $C_2H_6$  には、C-C 結合 (単結合) が 1 つ、C-H 結合が 6 つ含まれているので、C-C 結合の結合エネルギーを  $E_{(C-C)}$  [kJ/mol] とすると



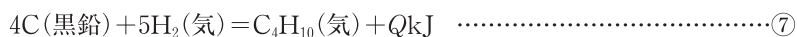
⑥式は、③×2+④×3-②より得られるので

$$E_{(C-C)} = 2 \times 715 + 3 \times 432 + 84 - 6 \times 413.2 = 330.8 \text{ [kJ/mol]}$$

この関係を、エネルギー図で表すと、次のようになる。



(3) ブタン  $C_4H_{10}$  の生成熱を  $Q$  [kJ/mol] として熱化学方程式を書くと次のようになる。



ブタン  $C_4H_{10}$  には C-C 結合が 3 個、C-H 結合が 10 個含まれているので、(1)、(2) で求めた各結合エネルギーの数値を用いると

$$\begin{aligned} (\text{ブタンの生成熱}) &= (\text{ブタンの結合エネルギーの総和}) \\ &\quad - \{(C(\text{黒鉛})\text{の昇華熱}) + (H_2\text{の結合エネルギー})\} \end{aligned}$$

の関係より

$$\begin{aligned} Q &= (10E_{(C-H)} + 3E_{(C-C)}) - (715 \times 4 + 432 \times 5) \\ &= 10 \times 413.2 + 3 \times 330.8 - 2860 - 2160 = 104.4 \text{ [kJ/mol]} \end{aligned}$$

すなわち、ブタンの生成熱は 104.4 kJ/mol の発熱となる。

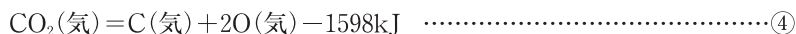
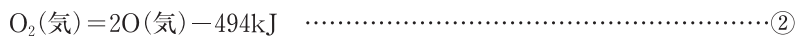
【2】

**解答** .....

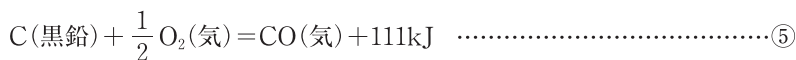
- (1) 429kJ/mol
- (2) 719kJ/mol
- (3) 385kJ/mol

**解説** .....

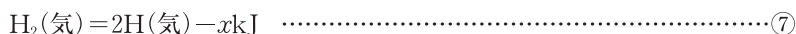
表に与えられたエネルギーを，熱化学方程式で表すと次のようになる。



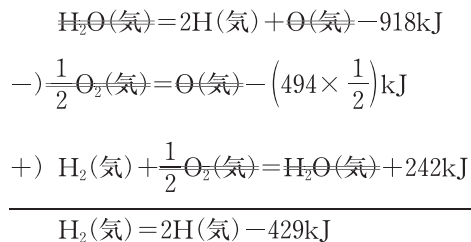
また，与えられた熱化学方程式は



(1) ここでは水素の結合エネルギーを聞かれている。求めるエネルギーを  $x[\text{kJ/mol}]$  とすると，熱化学方程式は

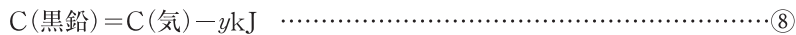


①-②× $\frac{1}{2}$ +⑥より

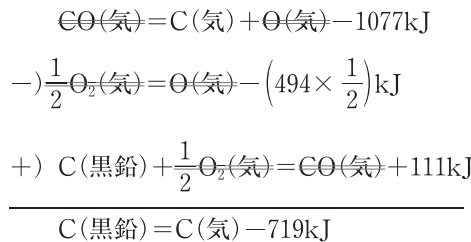


「必要なエネルギー」と聞かれているので，答の数値に「-」はつけない。

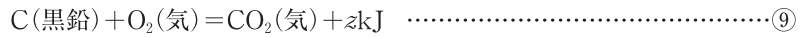
(2) 黒鉛の昇華熱を  $y[\text{kJ/mol}]$  とすると，熱化学方程式は



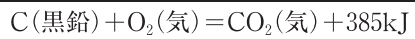
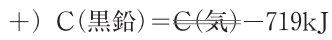
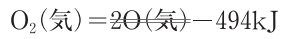
③-②× $\frac{1}{2}$ +⑤より



(3) ここでは、黒鉛の燃焼熱（二酸化炭素の生成熱）を聞かれている。黒鉛の燃焼熱を  $z$  [kJ/mol] とすると、熱化学方程式は



②-④+⑧より





【3】

解答

問1 イ；－，ロ；－，ハ；＋

問2 A；イオン化エネルギー， B；電子親和力

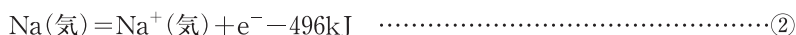
問3  $\text{NaCl(固)} = \text{Na}^+(\text{気}) + \text{Cl}^-(\text{気}) - Q\text{kJ}$

問4 771kJ/mol

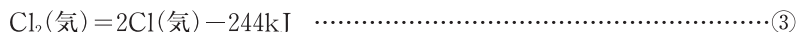
解説

問1, 2

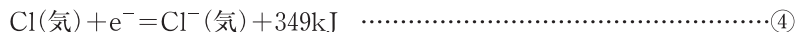
A, イ 気体状の原子から電子を1個取り去るのに要するエネルギーを(第一)イオン化エネルギーという。原子から電子を取り去るには、必ずエネルギーを与える必要があり、すなわちこの反応は吸熱反応であるから、反応熱は負の値である。したがって、気体状Na原子から電子を1個取り去り、 $\text{Na}^+$ とするときの熱化学方程式は、次式となる。



ロ 気体状態の分子内の共有結合を切って、バラバラの原子の状態にするのに必要なエネルギーを結合エネルギーという。共有結合を切るには、必ずエネルギーを与える必要がある。すなわちこの反応は吸熱反応であるから、反応熱は負の値である。したがって、塩素の結合エネルギー(244kJ/mol)を表す熱化学方程式は、次式となる。



B, ハ 気体状の原子が、電子を取り入れて陰イオンとなるときに放出されるエネルギーを電子親和力という。この反応は発熱反応であるから、反応熱は正の値である。したがって、気体状Cl原子が電子を1個取り入れるときの熱化学方程式は、次式で表される。



問3 問題文にも示されるように、イオン結晶1molを分解して、気体状の各構成イオンにするのに必要なエネルギーを格子エネルギーという。NaClの格子エネルギーを $Q[\text{kJ/mol}]$ とすると、格子エネルギーを示す熱化学方程式は、次のようになる。



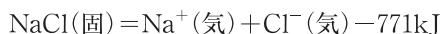
問4 (①+②)式より



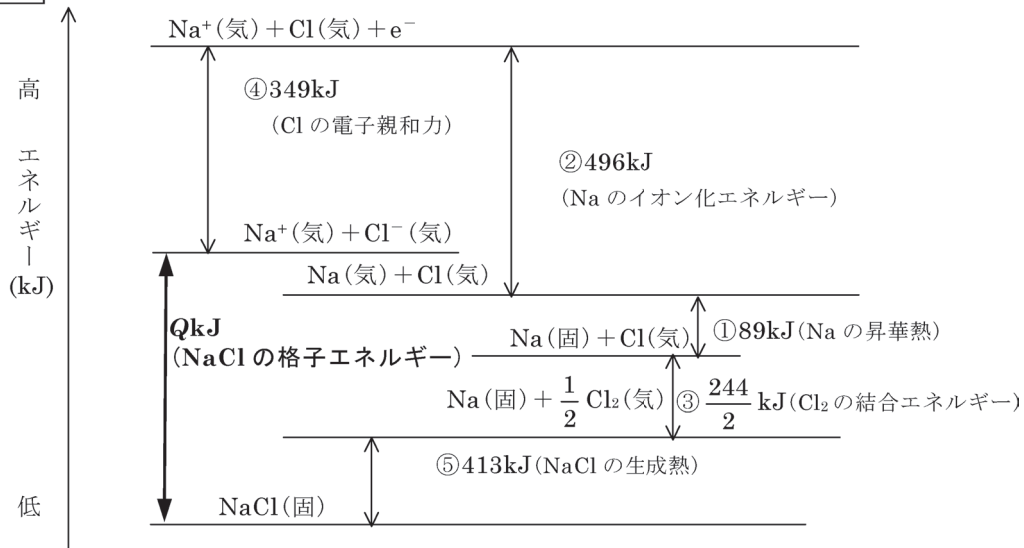
( $\frac{\text{③}}{2} + \text{④}$ )式より



(⑦+⑧-⑤)式より、⑥式が得られる。



**別解** 次のエネルギー図より求める。



このエネルギー図の意味は次のとおりである。

Na(固)およびCl<sub>2</sub>(気)を基準に考えると、まず①と③のエネルギーを与えることにより、すべてバラバラの気体状原子となる。次に、②のエネルギーを与えると、Clはそのまま、NaはNa<sup>+</sup>となる。さらにClが陰イオンとなることにより、④のエネルギーが放出される。この状態からNaCl(固)の格子エネルギー  $Q$  [kJ]のエネルギーを放出すると、NaCl(固)となる。⑤はNaCl(固)の生成熱であり、NaCl(固)に413kJの熱を与えると、基準であるNa(固)とCl<sub>2</sub>(気)が得られる。

エネルギー図より、 $Q$  は次のように求められる。

$$Q = 413 + \left( 89 + \frac{244}{2} \right) + (496 - 349) = 771 \text{ [kJ]}$$





会員番号	
------	--

氏名	
----	--