

本科 2 期 12 月度

解答

Z会東大進学教室

高 2 東大化学導入



11章 電気分解

問題

■演習

【1】

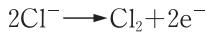
解答

- (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 ; $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

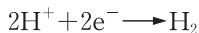
解説

(1) HCl 水溶液 (塩酸)

陽極 ; Cl^- が酸化され、塩素 Cl_2 が発生する。



陰極 ; 水溶液中に存在する陽イオンは H^+ のみであり、 H^+ が還元されて水素 H_2 が発生する。

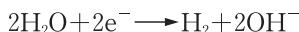


(2) NaOH 水溶液

陽極 ; 水溶液中に存在する陰イオンは OH^- のみであり、 OH^- が酸化されて O_2 が発生する。

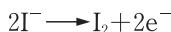


陰極 ; Na や K はイオン化傾向が非常に大きい (= 酸化されやすい) ため、これらのイオンを水溶液で還元することはできない。よって、代わりに H_2O が還元されて水素 H_2 が発生する。



(3) KI 水溶液

陽極 ; I^- が酸化され、ヨウ素 I_2 が生じる。



注 ; このとき、 I_2 は水溶液中の I^- と反応し、 I_3^- (三ヨウ化物イオン) を生じる。 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、 K^+ は還元されないので、 H_2O が還元されて水素 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

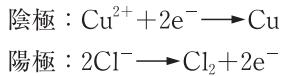
問5 80mL

解説

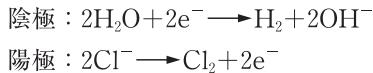
電気分解では、陰極は外部電源の負極に接続されているので、電子が流れ込み還元反応がおこる。逆に、陽極は外部電源の正極に接続されているので、酸化反応がおこり、ここから導線を通って電子は流れ出す。ここでは炭素電極を用いているので、電極は反応せず、水溶液中のイオンまたは水が反応する。

問1 A～Dでは、それぞれ次のような反応がおこっている。

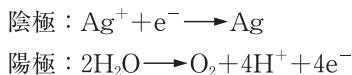
A (CuCl_2 水溶液)



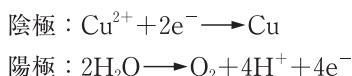
B (NaCl 水溶液) Na^+ は水溶液中で安定であり還元されないので、代わりに水が還元される。



C (AgNO_3 水溶液) NO_3^- 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_4 水溶液) SO_4^{2-} 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。

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

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

問3 電子 4 mol が流れると、B の陽極では 2 mol の Cl_2 が、D の陽極では 1 mol の 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 mol の電子に対し、 OH^- が 1 mol 生じるので、電気分解後には OH^- が $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 生じており、中和するには、同量の 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

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

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

[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 AgNO_3 水溶液

陽極；水溶液中で NO_3^- は酸化されないので、代わりに H_2O が酸化されて O_2 が発生する。

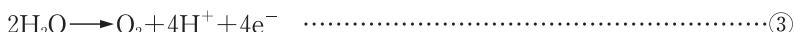


陰極；存在する陽イオンは H^+ , Ag^+ であり、イオン化傾向は $H > Ag$ より、 Ag^+ が還元されて銀 Ag が析出する。



電解槽 B：希硫酸 H_2SO_4

陽極：水溶液中で SO_4^{2-} は酸化されないので、代わりに H_2O が酸化されて O_2 が発生する。



陰極：水溶液中に存在する陽イオンは H^+ のみである。 H^+ が還元され、水素 H_2 が発生する。

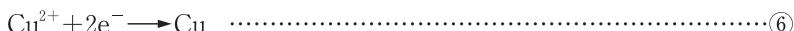


電解槽 C：塩化銅(II) CuCl_2 水溶液

陽極； Cl^- が酸化され、塩素 Cl_2 が発生する。



陰極；存在する陽イオンは Cu^{2+} , H^+ であり、イオン化傾向は $\text{H} > \text{Cu}$ より、 Cu^{2+} が還元されて銅 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 e^- が2 mol流れると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 e^- の物質量は

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

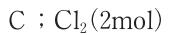
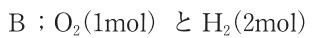
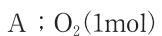
である。これより、求める電気量は

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

問2 ②式より、電解槽Aの陰極では、1 mol の電子 e^- が流れると 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 e^- の物質量は 0.20mol 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。



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

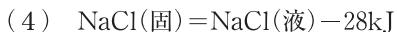
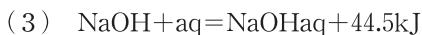
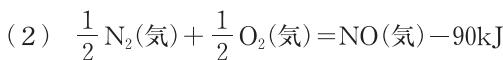
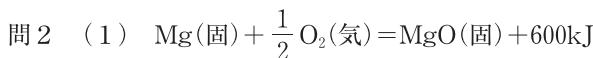
問題

■演習

【1】

解答

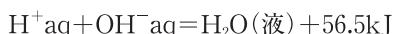
問1 ④



解説

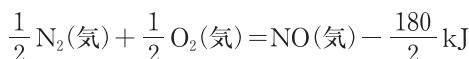
問1

- 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、発熱をともなう場合、吸熱をともなう場合の両方がありうる。(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、発熱をともなう場合と、吸熱をともなう場合の両方がありうる。(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 であるということができる。(誤)

- ⑥ NO の生成熱とは、1 mol の NO を N の単体 (N_2) と O の単体 (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、 $AgNO_3$ 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)

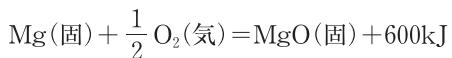
問2

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

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

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

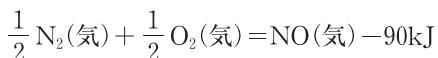
したがって、求める熱化学方程式は



(2) 0.25mol の NO を窒素 N_2 と酸素 O_2 からつくるとき、22.5kJ の熱量が吸収されることがから、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。



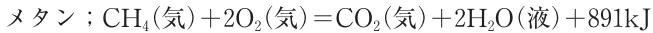
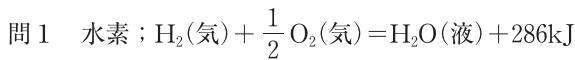
(3) 物質を溶解するときの反応には発熱と吸熱の両方が考えられる。ここではとくに指示がないので、与えられた熱量は正と考えてよい。

(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に吸収される熱量。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%

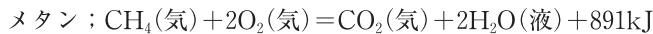
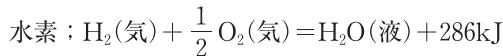
メタン ; 31%

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 H_2O に、構成元素のCは 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[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 H_2 と CH_4 のみで 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、 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、 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

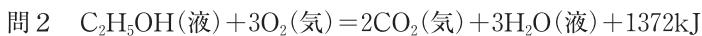
燃焼には酸素2 mol が必要である。また、二酸化炭素はこれ以上燃焼しないので、無関係である。また、問2で求めたように、水素が (14.0×2) mol、メタンが 14.0 mol があるので、必要な酸素の物質量は次のように計算される。

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

[3]

解答

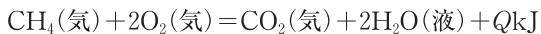
問1 89kJ



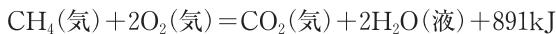
解説



問1 メタン CH_4 の燃焼熱を $Q[\text{kJ/mol}]$ 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 × 2 - ③式より、 $Q = (394 + 286 \times 2 - 75) = 891[\text{kJ}]$ が得られる。



メタンの物質量は

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

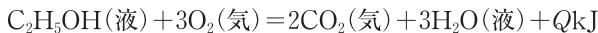
酸素の物質量は

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

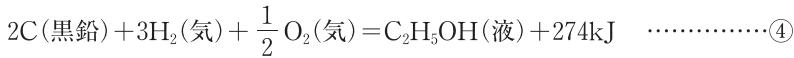
であり、メタンと酸素は1:2の物質量比で過不足なく反応するから、メタンは全て反応し、酸素が余ることがわかる。したがって、この反応による発熱量は

$$891 \times 0.100 = 89.1 \text{ [kJ]}$$

問2 エタノールの燃焼熱を $Q[\text{kJ/mol}]$ 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

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

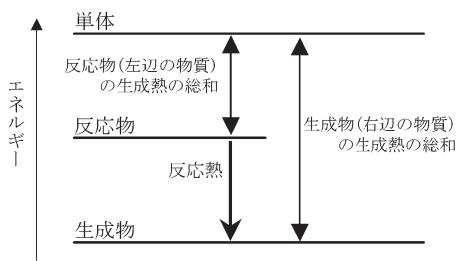
別解 反応に関する物質の生成熱がわかれば、反応熱は次のように求めることができる。

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

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 $3\text{H}_2\text{O}$ 、反応物は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ と 3O_2 であるから、反応熱は

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

* 単体の生成熱は 0 kJ/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

11

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

解説

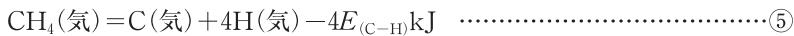
メタン CH_4 およびエタン C_2H_6 （いずれも 25°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ では気体として存在している）の生成熱は、それぞれ 74 kJ/mol , 84 kJ/mol であることを熱化学方程式で書くと、次のようになる。



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 715kJ/mol, H-H の結合エネルギーが 432kJ/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C-H結合が4つ含まれているので、C-H結合の結合エネルギー $E_{(C-H)}$ [kJ/mol]は、次式で表される。

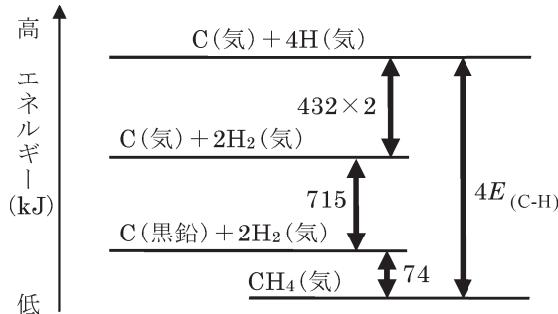


⑤式は、③+④×2-①より得られる。符号に注意して整理すると

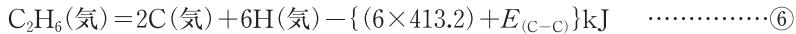
$$4E_{(\text{C-H})} = 715 + 432 \times 2 + 74$$

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

この関係を、エネルギー図で表すと、次のようになる。



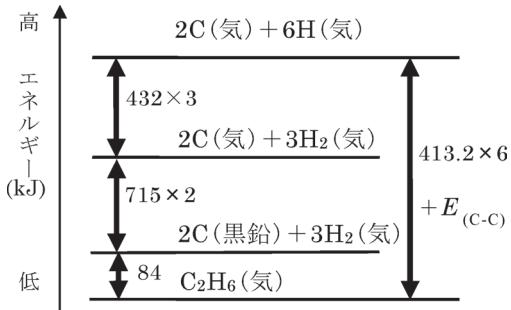
(2) エタン C_2H_6 には、C-C 結合（単結合）が1つ、C-H 結合が6つ含まれているので、C-C 結合の結合エネルギーを $E_{(C-C)}$ [kJ/mol] とすると



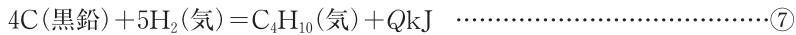
⑥式は、③×2+④×3-②より得られるので

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

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

(ブタンの生成熱) = (ブタンの結合エネルギーの総和)

$$= \{(C(黒鉛)の昇華熱) + (H_2 の結合エネルギー)\}$$

の関係より

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

すなわち、ブタンの生成熱は 104.4 kJ/mol の発熱となる。

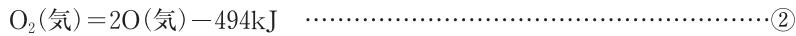
【2】

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。



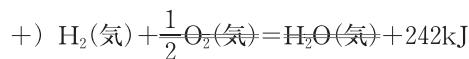
また、与えられた熱化学方程式は



(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



$$(1) - (2) \times \frac{1}{2} + (6) \text{ より}$$

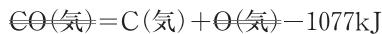


「必要なエネルギー」と聞かれているので、答の数値に「-」はつけない。

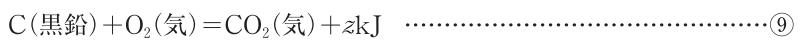
(2) 黒鉛の昇華熱を $y[\text{kJ/mol}]$ とすると、熱化学方程式は



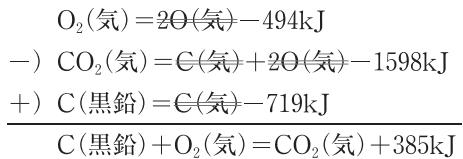
$$(3) - (2) \times \frac{1}{2} + (5) \text{ より}$$



(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 α [kJ/mol] とすると、熱化学方程式は



②-④+⑧より



[3]

解答

問1 イ；一， 口；一， 八；+

問2 A；イオン化エネルギー, B；電子親和力

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

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、气体状Na原子から電子を1個取り去り、 Na^+ とするときの熱化学方程式は、次式となる。



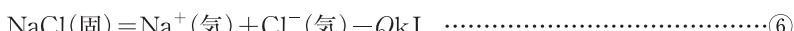
口 気体状態の分子内の共有結合を切って、バラバラの原子の状態にするのに必要なエネルギーを結合エネルギーという。共有結合を切るには、必ずエネルギーを与える必要がある。すなわちこの反応は吸熱反応であるから、反応熱は負の値である。したがって、塩素の結合エネルギー(244kJ/mol)を表す熱化学方程式は、次式となる。



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 1 mol 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 [kJ/mol] とすると、格子エネルギーを示す熱化学方程式は、次のようなになる。

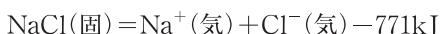


問4 (①+②)式より

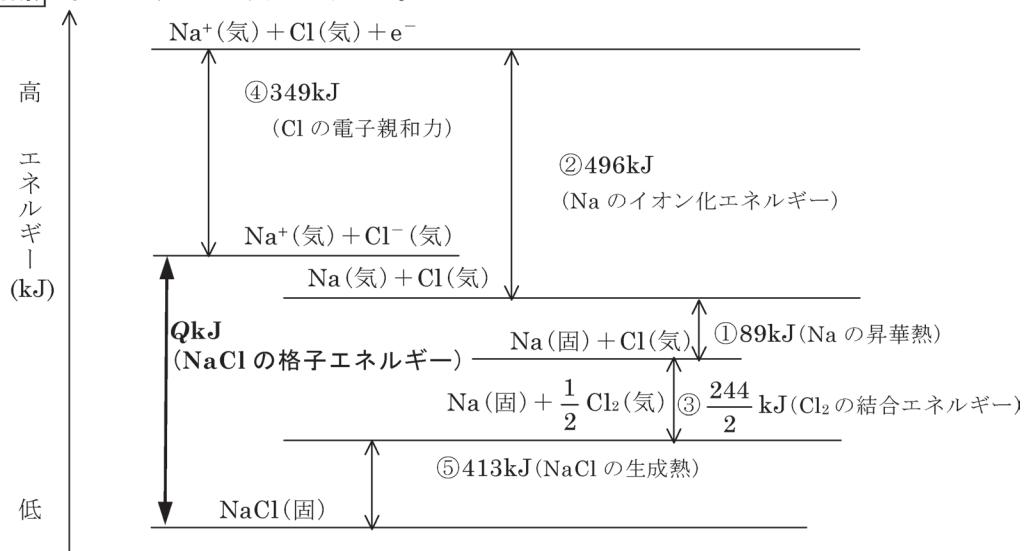


$$\left(\frac{\textcircled{3}}{2} + \textcircled{4} \right) \text{式より}$$

(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 $\text{Cl}_2(\text{気})$ 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 はそのままで、 Na は Na^+ 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 $Q[\text{kJ}]$ 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 413 kJ の熱を与えると、基準である Na(固) と $\text{Cl}_2(\text{気})$ 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。

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

C2JR

高2東大化学導入



会員番号

氏名

不許複製