

≡ ≡ ≡ 化 学 ≡ ≡ ≡

【解答・採点基準】

(100点満点)

問題番号	設問	解答番号	正解	配点	自己採点
第1問	問1	1	①	4	
	問2	2	⑥	4	
	問3	3	⑦	4	
	問4	4	②	4	
		5	①	4	
第1問 自己採点小計				(20)	
第2問	問1	6	④	4	
	問2	7	③	3	
	問3	8	②	4	
	問4	9	②	3	
		10	④	3	
		11	③	3	
第2問 自己採点小計				(20)	
第3問	問1	12	②	1	
		13	⑥	1	
		14	④	1	
		15	③	1	
	問2	16	①	4	
	問3	17	③	4	
		18	⑤	4	
		19	⑥	4	
	第3問 自己採点小計				(20)

(注)

※は、両方正解の場合のみ点を与える。

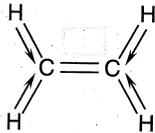
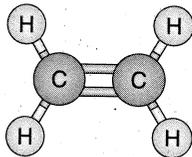
問題番号	設問	解答番号	正解	配点	自己採点
第4問	問1	20	④	3	
	問2	21	④	4	
	問3	22	①	4※	
		23	⑧		
	問4	24	④	3	
問5	25	③	3		
	26	②	3		
第4問 自己採点小計				(20)	
第5問	問1	27	⑥	4	
		28	②	4	
	問2	29	②	4	
		30	⑤	4	
		31	②	4	
第5問 自己採点小計				(20)	
自己採点合計				(100)	

【解説】

第1問 物質の構成, 物質の状態

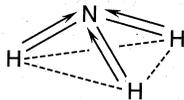
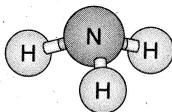
問1 分子の構造と極性

① エチレン(エテン) C_2H_4 は, すべての原子が同一平面上に存在する分子である。また, 4本のC-H結合の極性が打ち消されるため, 分子全体としては極性をもたない無極性分子である。

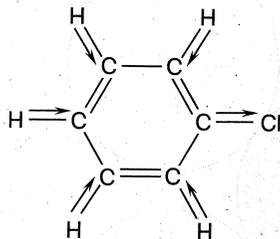
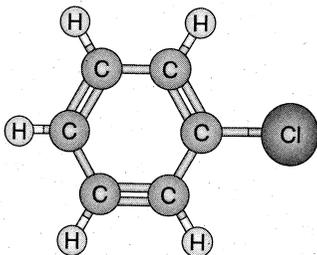


〔→は結合の極性を表し, 矢印の方向に共有電子対が引きよせられている。〕

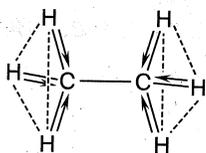
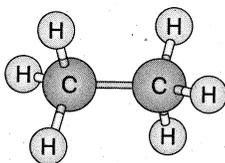
② アンモニア NH_3 は, 三角錐形の分子であり, すべての原子が同一平面上には存在しない。また, 3本のN-H結合の極性が打ち消されないため, 分子全体として極性をもつ極性分子である。



③ クロロベンゼン C_6H_5Cl は, すべての原子が同一平面上に存在する分子である。また, 5本のC-H結合と1本のC-Cl結合の極性が打ち消されないため, 分子全体として極性をもつ極性分子である。



④ エタン C_2H_6 は, 二つの四面体が連なった構造の分子であり, すべての原子が同一平面上には存在しない。また, 6本のC-H結合の極性が打ち消されるため, 分子全体としては極性をもたない無極性分子である。



⑤ ホルムアルデヒド $HCHO$ は, すべての原子が同一平面上に存在する分子である。また, 2本のC-H結合と1本のC=O

【ポイント】

電気陰性度と極性

異なる2原子間の共有結合では, 原子が共有電子対を引きつける強さに差がある。この強さの程度を表した数値を**電気陰性度**という。主な非金属元素の電気陰性度の大きさは, $F > O > Cl > N > C > H$ の順である。

2原子間の共有結合で, 電気陰性度の大きい原子は共有電子対を強く引きよせるのでいくらか負の電荷(δ^-)を帯び, 電気陰性度の小さい原子はいくらか正の電荷(δ^+)を帯びる。このような原子間の電荷の偏りを結合の**極性**という。

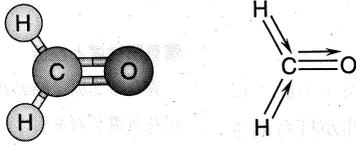
極性分子

原子間の結合に極性があり, 分子内でその極性が打ち消されず, 分子全体として極性をもつ分子。

無極性分子

原子間の結合に極性がない, あるいは, 原子間の結合には極性があるが, その極性が互いに打ち消しあって, 分子全体では極性をもたない分子。

結合の極性が打ち消されないため、分子全体として極性をもつ極性分子である。



以上より、ア・イの両方の記述に当てはまるものは、①(エチレン)である。

1...①

問2 イオン結晶の結晶構造

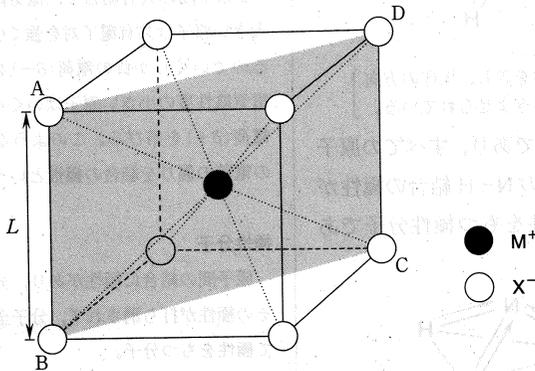
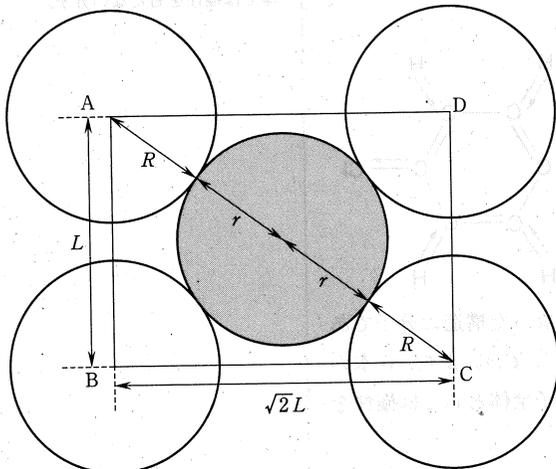


図1 MXの結晶の単位格子

図1に示すMXの結晶の単位格子(立方体)の頂点A, B, C, Dを通る平面で切断したときの断面図は、次のようになる。(ただし、 X^- のイオン半径を R (cm)とする。)



最も近くに位置する M^+ と X^- は互いに接しているのので、対角線ACの長さについて、

$$AC = \sqrt{3}L = 2(R+r)$$

$$R = \frac{\sqrt{3}}{2}L - r$$

2...⑥

単位格子

結晶中の粒子の空間的な配列構造を結晶格子といい、結晶格子の最小のくり返し単位を単位格子という。

問3 実在気体

式(1)の状態方程式が厳密に成り立つ気体を理想気体という。

$$PV=nRT \quad (1)$$

一方、実在気体は、分子自身に体積があり、分子間力がはたらくため、式(1)の状態方程式が厳密には成り立たない。

同温・同圧における実在気体のモル体積(1 molあたりの体積)と理想気体のモル体積を比較する場合、次のように考えることができる。分子間力が無視できるとすると、分子自身の体積の影響によって、実在気体のモル体積は、理想気体のモル体積よりも大きくなる。一方、分子自身の体積が無視できるとすると、分子間力の影響によって、実在気体のモル体積は、理想気体のモル体積よりも小さくなる。したがって、分子間力の影響に比べて分子自身の体積の影響が大きいとき、実在気体のモル体積は、理想気体のモル体積より大きくなる。一方、分子自身の体積の影響に比べて分子間力の影響が大きいとき、実在気体のモル体積は、理想気体のモル体積より小さくなる。

実在気体であるアンモニアのモル体積は、0℃、 1.013×10^5 Pa (標準状態)において 22.4 L/mol(理想気体のモル体積)より小さいので、アンモニアでは、分子自身の体積の影響に比べて、分子間力の影響が大きいと判断できる。

十分に低圧・高温にすると、気体の体積が大きくなり、また、分子の熱運動が活発になるため、分子自身の体積と分子間力の影響がいずれも無視できるようになる。よって、実在気体は、温度が高く、圧力が低いほど、理想気体に近い挙動を示す。

3 ... ⑦

問4 気体の溶解度

a 図2、アの状態において、容器内に存在するAの物質量を n (mol)とする。気体定数を R (Pa·L/(K·mol))、絶対温度を T (K) [(273+27=)300 K]で表す(以下、同様)と、理想気体の状態方程式より、

$$n = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1.00 \text{ L}}{R \text{ (Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})) \times T \text{ (K)}} = \frac{1.00 \times 10^5}{RT} \text{ (mol)}$$

図2、アの状態から、仕切り板を外し、27℃、 1.00×10^5 Paに保って放置すると、Aの液体Bへの溶解および液体Bの蒸発が起これ、最終的に図2、イの状態になる。

実在気体と理想気体

	理想気体	実在気体
分子間力	はたらかない	はたらく
分子自身の体積	なし	あり
$PV=nRT$	成り立つ	厳密には成り立たない

理想気体の状態方程式

理想気体では次の式が成り立つ。

$$PV=nRT$$

P : 圧力, V : 体積, n : 物質量,

T : 絶対温度, R : 気体定数

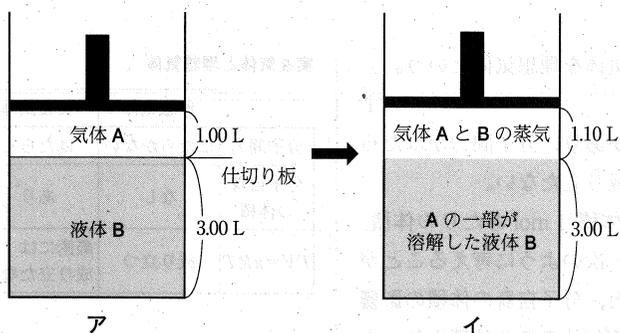


図2 実験Ⅰの模式図

図2、Ⅰの状態において、Bは気液平衡の状態が存在するので、Bの蒸気分圧はBの飽和蒸気圧に等しく、 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。したがって、このときの気体Aの分圧を $P_{A(1)}$ とすると、ドルトンの分圧の法則より、

$$P_{A(1)} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} - 2.0 \times 10^4 \text{ Pa} = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

よって、図2、Ⅰの状態において、容器上部の気体Aの物質量を $n_{g(1)}$ (mol)とすると、理想気体の状態方程式より、

$$n_{g(1)} = \frac{8.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 1.10 \text{ L}}{R (\text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})) \times T (\text{K})} = \frac{8.8 \times 10^4}{RT} (\text{mol})$$

以上より、図2、Ⅰの状態において、液体Bに溶けているAの物質量を $n_{d(1)}$ (mol)とすると、図2、Ⅰの状態から図2、Ⅱの状態に変化する過程で、容器内に存在するAの総物質量は変化しないので、

$$\begin{aligned} n_{d(1)} &= n - n_{g(1)} = \frac{1.00 \times 10^5}{RT} (\text{mol}) - \frac{8.8 \times 10^4}{RT} (\text{mol}) \\ &= \frac{1.2 \times 10^4}{RT} (\text{mol}) \end{aligned}$$

この式に、 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、 $T = 300 \text{ K}$ を代入して、

$$\begin{aligned} n_{d(1)} &= \frac{1.2 \times 10^4}{8.3 \times 10^3 \times 300} \text{ mol} \\ &= 4.81 \times 10^{-3} \text{ mol} \approx 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

4 … ②

b 実験Ⅱにおいて、Bは気液平衡の状態が存在するので、Bの蒸気分圧はBの飽和蒸気圧に等しく、 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。したがって、このときの気体Aの分圧を $P_{A(2)}$ とすると、ドルトンの分圧の法則より、

$$P_{A(2)} = 3.00 \times 10^5 \text{ Pa} - 2.0 \times 10^4 \text{ Pa} = 2.80 \times 10^5 \text{ Pa}$$

このとき、液体Bに溶けているAの物質量を $n_{d(2)}$ (mol)とすると、ヘンリーの法則より、

$$\begin{aligned} n_{d(2)} &= n_{d(1)} \times \frac{P_{A(2)}}{P_{A(1)}} = \frac{1.2 \times 10^4}{RT} (\text{mol}) \times \frac{2.80 \times 10^5 \text{ Pa}}{8.0 \times 10^4 \text{ Pa}} \\ &= \frac{4.2 \times 10^4}{RT} (\text{mol}) \end{aligned}$$

蒸気圧(飽和蒸気圧)

液体とその蒸気が共存して気液平衡の状態にあるとき、蒸気の示す圧力を蒸気圧(飽和蒸気圧)という。

蒸気の圧力(分圧)がその温度での飽和蒸気圧を超えることはない。

気体の溶解度

- ・ 温度が低く、圧力が高いほど、気体の溶解度(物質量・質量)は大きくなる。
- ・ 溶解度の小さい気体では、一定温度で一定量の液体に溶ける気体の物質量や質量は、その気体の圧力(分圧)に比例する(ヘンリーの法則)。

容器上部の気体 A の物質量を $n_{g(2)}$ (mol) とすると、実験 I と実験 II で、容器内に存在する A の総物質量は変化しないので、

$$\begin{aligned} n_{g(2)} = n - n_{d(2)} &= \frac{1.00 \times 10^5}{RT} \text{ (mol)} - \frac{4.2 \times 10^4}{RT} \text{ (mol)} \\ &= \frac{5.8 \times 10^4}{RT} \text{ (mol)} \end{aligned}$$

以上より、実験 II における容器上部の気体の体積を V (L) とすると、気体 A について、理想気体の状態方程式より、

$$2.80 \times 10^5 \text{ Pa} \times V \text{ (L)} = \frac{5.8 \times 10^4}{RT} \text{ (mol)} \times R \text{ (Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})) \times T \text{ (K)}$$

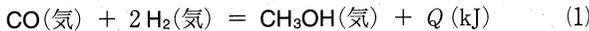
$$V = 0.207 \text{ L} \approx 0.21 \text{ L}$$

5 … ①

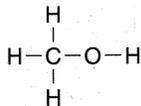
第 2 問 物質の変化

問 1 化学反応と熱

式(1)の熱化学方程式は、



メタノール CH_3OH の構造式は次のように表され、1 分子あたり C-H 結合が 3 本、C-O 結合が 1 本、O-H 結合が 1 本ある。



一酸化炭素分子 CO 中の炭素原子 C と酸素原子 O 間の結合の結合エネルギーを x (kJ/mol) とすると、式(1)について、

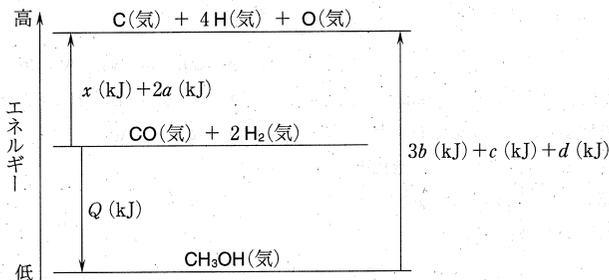
$$\begin{aligned} (\text{反応熱}) &= (\text{生成物の結合エネルギーの総和}) \\ &\quad - (\text{反応物の結合エネルギーの総和}) \end{aligned}$$

の関係から、

$$\begin{aligned} Q \text{ (kJ)} &= (b \text{ (kJ/mol)} \times 3 \text{ mol} + c \text{ (kJ/mol)} \times 1 \text{ mol} + d \text{ (kJ/mol)} \times 1 \text{ mol}) \\ &\quad - (x \text{ (kJ/mol)} \times 1 \text{ mol} + a \text{ (kJ/mol)} \times 2 \text{ mol}) \end{aligned}$$

$$\text{よって、} x = -Q - 2a + 3b + c + d$$

なお、エネルギー図は次のようになる。



6 … ④

結合エネルギー

共有結合を切断してばらばらの原子にするのに必要なエネルギー。通常、結合 1 mol あたりの熱量で示される。

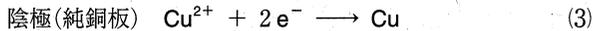
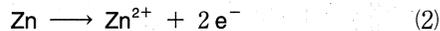
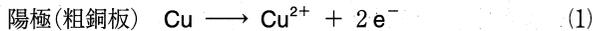
反応熱と結合エネルギー

反応熱

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

問3 電気分解(銅の電解精錬)

不純物として亜鉛 Zn と銀 Ag のみを含む粗銅板を陽極に、純銅板を陰極に用いて硫酸銅(II) CuSO_4 水溶液を電気分解すると、各電極では次の反応が起こる。



このとき、粗銅に含まれる不純物のうち、イオン化傾向が銅 Cu より大きい Zn は、陽イオンになって溶け出すが、イオン化傾向が Cu より小さい Ag は、イオンにならず、単体のまま沈殿して陽極泥となる。

粗銅板から溶け出した Cu の物質量を x (mol)、Zn を y (mol) とする。回路を流れた電子の物質量は 0.0200 mol なので、式(1)、(2)より、次の式が成り立つ。

$$2x \text{ (mol)} + 2y \text{ (mol)} = 0.0200 \text{ mol} \quad (4)$$

また、純銅板に析出した Cu の物質量は、式(3)より、

$$0.0200 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.0100 \text{ mol}$$

電解液中で減少した Cu^{2+} の物質量は、式(3)の反応により減少した Cu^{2+} の物質量(=純銅板に析出した Cu の物質量)と式(1)の反応により増加した Cu^{2+} の物質量(=粗銅板から溶け出した Cu の物質量)の差に等しいので、

$$0.0020 \text{ mol/L} \times \frac{500}{1000} \text{ L} = 0.0100 \text{ mol} - x \text{ (mol)}$$

$$x = 0.0090 \text{ mol} = 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

式(4)より、

$$y = 0.0100 \text{ mol} - x \text{ (mol)}$$

$$= 0.0100 \text{ mol} - 0.0090 \text{ mol}$$

$$= 0.0010 \text{ mol} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

また、陽極泥となった Ag の物質量は、

$$\frac{27 \times 10^{-3} \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

したがって、粗銅板から溶け出した Cu と Zn、および単体のまま沈殿した Ag の物質量の比は、次のようになる。

$$\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Ag}$$

$$= 9.0 \times 10^{-3} \text{ mol} : 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} : 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

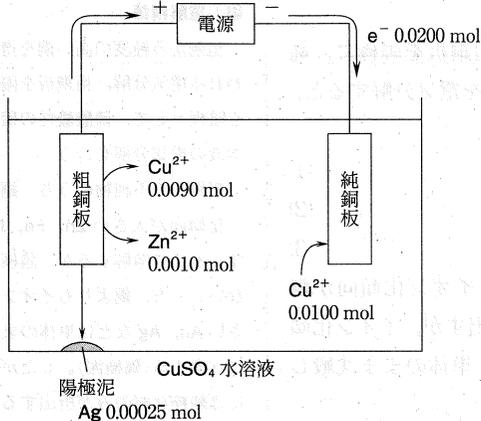
$$= 36 : 4 : 1$$

上記の内容をまとめると、次の図のようになる。

銅の電解精錬

粗銅から純度の高い銅を得るために行われる電気分解。粗銅板を陽極、純銅板を陰極として、硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液の電気分解を行う。

粗銅中の不純物のうち、銅よりもイオン化傾向が大きい Zn、Fe、Niなどはイオンとして溶解するが、陰極には析出しない。一方、銅よりもイオン化傾向が小さい Au、Agなどは単体のまま陽極の下に沈殿する(陽極泥)。したがって、陰極には純粋な銅のみが析出する。



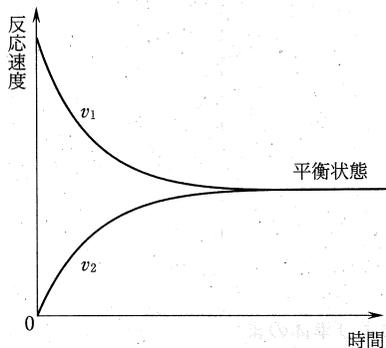
8 ... ②

問4 化学平衡

a 気体 A と気体 B を混合して高温にすると、気体 C が生成する。



実験 I で A と B の混合気体を容器に入れて反応させると、反応開始後、A と B が反応してその濃度が減少するのにともない、正反応で A が減少する速度は次第に小さくなる。一方、逆反応で A が増加する速度は、反応開始時は 0 であるが、C が生成してその濃度が増加するのにともない、次第に大きくなる。十分に時間が経つと、正反応で A が減少する速度と逆反応で A が増加する速度が等しくなり、平衡状態となる。



9 ... ②

b 実験 II で加える B を x (mol) とすると、平衡状態での C の物質量が 1.6 mol なので、A, B, C の物質量の変化は、次のようになる。

	A	+ 2B	\rightleftharpoons	C
反応前	1.0	1.0+x		1.0
変化量	-0.6	-1.2		+0.6
平衡時	0.4	$x-0.2$		1.6 (単位: mol)

化学平衡の法則

$aA + bB + \dots \rightleftharpoons xX + yY + \dots$
 の可逆反応において、平衡定数 K は次の式で表される。

$$K = \frac{[X]^x [Y]^y \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

([] : 平衡状態における各物質のモル濃度)

平衡定数は、温度が一定ならば一定の値となる。

温度が一定であれば、平衡定数 $K = \frac{[C]}{[A][B]^2}$ は一定なので、

$$9.0 \text{ L}^2/\text{mol}^2 = \frac{\frac{1.6 \text{ mol}}{3.0 \text{ L}}}{\frac{0.4 \text{ mol}}{3.0 \text{ L}} \times \left(\frac{(x-0.2) \text{ mol}}{3.0 \text{ L}}\right)^2}$$

$$(x-0.2)^2 = 4.0$$

$x-0.2 > 0$ なので、

$$x-0.2 = 2.0$$

$$x = 2.2 \text{ mol}$$

10 ... ④

c 平衡状態においては $\frac{[C]}{[A][B]^2} = K$ が成り立つことから、 $\frac{[C]}{[A][B]^2}$ の値と K の値の大小を比較することにより、平衡状態に達するまでにどのように反応が進行するかを判断することができる。

(i) $\frac{[C]}{[A][B]^2} = K$ の場合

平衡状態であり、式(1)の反応はどちらにも進行しない。

(ii) $\frac{[C]}{[A][B]^2} < K$ の場合

$[A]$ と $[B]$ が小さくなり、 $[C]$ が大きくなるように反応が進行することで、 $\frac{[C]}{[A][B]^2}$ の値が大きくなり、やがて K と等しくなる(平衡状態に達する)。したがって、式(1)の反応が右向きに進行することがわかる。

(iii) $\frac{[C]}{[A][B]^2} > K$ の場合

$[A]$ と $[B]$ が大きくなり、 $[C]$ が小さくなるように反応が進行することで、 $\frac{[C]}{[A][B]^2}$ の値が小さくなり、やがて K と等しくなる(平衡状態に達する)。したがって、式(1)の反応が左向きに進行することがわかる。

状態 I では、 A が 1.0 mol、 B が 1.0 mol、 C が 1.0 mol 存在しており、気体の総物質量は 3.0 mol であった。

状態 I から A を 1.0 mol 加えたとき、反応が起こらないと仮定して考えると、 A の物質量は 2.0 mol、混合気体の総物質量は 3.0 mol から 4.0 mol になる。温度、圧力一定のとき、気体の体積は物質量に比例するので、容器の容積は 3.0 L から 4.0 L となる。

$\frac{[C]}{[A][B]^2}$ と K の大小を比較すると、

$$\frac{[C]}{[A][B]^2} = \frac{\frac{1.0 \text{ mol}}{4.0 \text{ L}}}{\frac{2.0 \text{ mol}}{4.0 \text{ L}} \times \left(\frac{1.0 \text{ mol}}{4.0 \text{ L}}\right)^2}$$

$$=8.0 \text{ L}^2/\text{mol}^2 < K (=9.0 \text{ L}^2/\text{mol}^2)$$

よって、 $\frac{[C]}{[A][B]^2}$ の値は K の値より 小さく、上記の(ii)より、式(1)の平衡は 右 に移動することがわかる。

一方、状態 I から A を 4.0 mol 加えたとき、反応が起こらないと仮定して考えると、A の物質量は 5.0 mol、混合気体の総物質量は 3.0 mol から 7.0 mol になる。温度、圧力一定のとき、気体の体積は物質量に比例するので、容器の容積は 3.0 L から 7.0 L となる。

$\frac{[C]}{[A][B]^2}$ と K の大小を比較すると、

$$\begin{aligned} \frac{[C]}{[A][B]^2} &= \frac{1.0 \text{ mol}}{7.0 \text{ L}} \\ &= \frac{5.0 \text{ mol}}{7.0 \text{ L}} \times \left(\frac{1.0 \text{ mol}}{7.0 \text{ L}} \right)^2 \\ &= 9.8 \text{ L}^2/\text{mol}^2 > K (=9.0 \text{ L}^2/\text{mol}^2) \end{aligned}$$

よって、 $\frac{[C]}{[A][B]^2}$ の値は K の値より 大きく、上記の(iii)より、式(1)の平衡は 左 に移動することがわかる。

11 … ③

第3問 無機物質

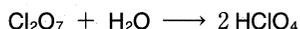
問1 第3周期の元素の酸化物

周期表の第3周期に属する元素の酸化物(最高酸化数のもので、下線部の数値は酸化数)は、次のとおりである。表中には、関連する水酸化物またはオキソ酸も示した。

族	1	2	13	14	15	16	17
酸化物	<u>Na₂O</u> +1	<u>MgO</u> +2	<u>Al₂O₃</u> +3	<u>SiO₂</u> +4	<u>P₄O₁₀</u> +5	<u>SO₃</u> +6	<u>Cl₂O₇</u> +7
分類	塩基性酸化物		両性酸化物	酸性酸化物			
水酸化物	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃				
オキソ酸				H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄

なお、Al₂O₃ と SiO₂ は水と反応せず、水に溶けない。

I の記述について、表中の酸化物のうち、水と反応すると1価の強酸を生じるものは七酸化二塩素 Cl₂O₇、2価の強酸を生じるものは三酸化硫黄 SO₃ であり、それぞれ次のように反応して過塩素酸 HClO₄、硫酸 H₂SO₄ を生じる。



よって、アは塩素 Cl、イは硫黄 S である。

なお、塩素 Cl のオキソ酸には次亜塩素酸 HClO、亜塩素酸 HClO₂、塩素酸 HClO₃、過塩素酸 HClO₄ があり、Cl の酸化数が大きくなるほど酸として強くなることが知られている。HClO₄ は

酸化物の分類

酸性酸化物 水と反応して酸を生じたり、塩基と反応して塩を生じたりする酸化物。CO₂、NO₂、SO₂ など非金属元素の多くの酸化物。

塩基性酸化物 水と反応して塩基を生じたり、酸と反応して塩を生じたりする酸化物。Na₂O、CaO、CuO など金属元素の多くの酸化物。

両性酸化物 酸とも強塩基とも反応する酸化物。Al₂O₃、ZnO など。

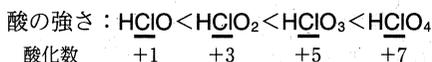
水酸化物

金属イオンと水酸化物イオンを含む化合物。塩基としてはたらくものが多いが、Al(OH)₃、Zn(OH)₂ などの両性水酸化物もある。

オキソ酸

分子中に酸素原子を含む酸。一般に、酸性酸化物が水と反応するとオキソ酸を生じる。

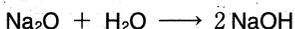
H₂SO₄ より強い酸である。



十酸化四リン P₄O₁₀ は、水に加えて加熱するとリン酸 H₃PO₄ を生じる。H₃PO₄ は弱酸に分類される。(弱酸のなかでは比較的強く、水溶液は中程度の強さの酸性を示す。)

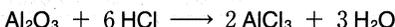


IIの記述について、酸化ナトリウム Na₂O は水と反応して、強い塩基性を示す水酸化ナトリウム NaOH 水溶液になる。



よって、ウはナトリウム Na である。

IIIの記述について、ア(Cl)の水素化合物である塩化水素 HCl の水溶液(塩酸)に塩を生じて溶けるのは、塩基性酸化物である Na₂O、酸化マグネシウム MgO と両性酸化物である酸化アルミニウム Al₂O₃ である。



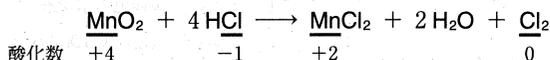
生じる塩のうち、塩化マグネシウム MgCl₂ は潮解性があり、また、にがり*に多く含まれる。よって、エはマグネシウム Mg である。

*にがり(苦汁)は、海水から大部分の塩化ナトリウム NaCl を取り除いた残りの混合物であり、MgCl₂ を多く含む。

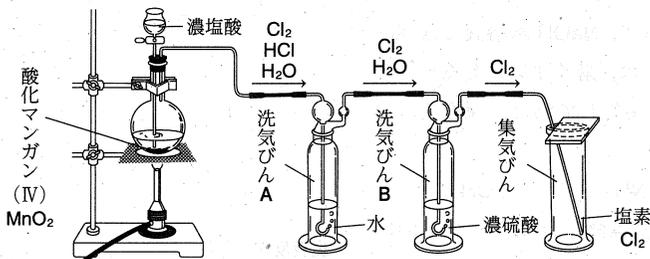
12...②, 13...⑥, 14...④, 15...③

問2 塩素の製法と性質

酸化マンガン(IV) MnO₂ に濃塩酸を加えて加熱すると、次の化学反応式で表される反応により、塩素 Cl₂ が発生する。



この反応は、実験室で Cl₂ をつくるために用いられ、その装置は次の図のようになる。



① 誤り。酸化マンガン(IV) MnO₂ は、触媒ではなく、酸化剤としてはたらく。

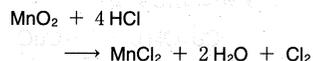
② 正しい。丸底フラスコから流出する気体には、Cl₂ 以外に塩化水素 HCl と水蒸気 H₂O が含まれるので、純度の高い Cl₂ を

潮解

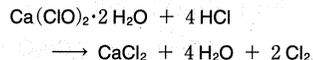
固体が空気中の水蒸気を吸収して溶解する現象。NaOH, KOH, MgCl₂, CaCl₂ は潮解性がある。

塩素の製法

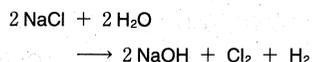
・酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて加熱する。



・高度さらし粉に塩酸を加える。



・塩化ナトリウム水溶液の電気分解



得るために、これらを順に除去する。HClは水に非常によく溶けるので、洗気びんAには水を入れ、HClを吸収させて除く。なお、Cl₂も一部吸収されるが、Cl₂の水への溶解度はあまり大きくないので、HClを除くことを優先する。

③ 正しい。洗気びんBには、乾燥剤として濃硫酸を入れ、H₂Oを吸収させて除く。なお、Cl₂は空気より重いので、下方置換で捕集する。

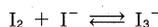
④ 正しい。ハロゲンの単体の酸化力は、原子番号が小さいほど強い。

酸化力の強さ：F₂>Cl₂>Br₂>I₂

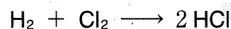
したがって、Cl₂をヨウ化カリウムKI水溶液に吹き込むと、ヨウ素I₂が生じ、水溶液が褐色に変化する*。



*生じたI₂がヨウ化物イオンI⁻と結びついて三ヨウ化物イオンI₃⁻を生成し、水溶液は褐色になる。



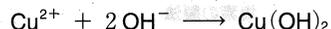
⑤ 正しい。捕集したCl₂を、水素H₂と体積比1:1で混合して光を当てると、爆発的に反応する。



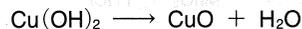
16...①

問3 銅の化合物

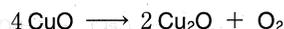
a ① 正しい。水酸化銅(II)Cu(OH)₂は、青白色の水に難溶性な固体である。通常、硫酸銅(II)CuSO₄水溶液に水酸化ナトリウムNaOH水溶液を加えると、Cu(OH)₂の沈殿が生じる。



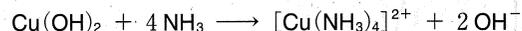
② 正しい。Cu(OH)₂は、加熱すると黒色の酸化銅(II)CuOに容易に変化する。



なお、CuOは、1000℃以上の高温に加熱すると、赤色の酸化銅(I)Cu₂Oに変化する。



③ 誤り。Cu(OH)₂は、濃度によらず、NaOH水溶液には溶けない。なお、濃いアンモニアNH₃水には、錯イオンであるテトラアンミン銅(II)イオン[Cu(NH₃)₄]²⁺を生じて溶け、深青色の水溶液になる。



④ 正しい。Cu(OH)₂は、希硫酸や塩酸には塩を生じて溶けて青色の水溶液になる。



銅のイオンを含む水溶液を白金線の先端につけ、ガスバーナーの外炎の中に入れると、青緑色の炎色反応が観察される。

17...③

ハロゲンの単体

	色	状態	酸化力
F ₂	淡黄色	気体	↑ 強 ↓ 弱
Cl ₂	黄緑色	気体	
Br ₂	赤褐色	液体	
I ₂	黒紫色	固体	

ハロゲンの単体と水素の反応

	H ₂ + X ₂ → 2HX
F ₂	冷暗所でも爆発的に反応
Cl ₂	光により爆発的に反応
Br ₂	触媒存在下、高温で反応
I ₂	

水酸化銅(II)Cu(OH)₂

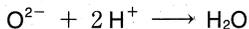
- Cu²⁺を含む水溶液に塩基を加えると、Cu(OH)₂の青白色沈殿が生じる。
- 希硫酸や塩酸に塩を生じて溶け、青色の水溶液になる。
- 濃いアンモニア水に[Cu(NH₃)₄]²⁺を生じて溶け、深青色の水溶液になる。
- 加熱すると、黒色のCuOになる。

炎色反応

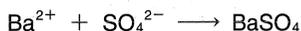
ある種の元素を含む物質を炎の中に入れると、炎が呈色する現象。成分元素の検出に用いられる。

Li: 赤, Na: 黄, K: 赤紫, Ca: 橙赤, Sr: 紅(深赤), Ba: 黄緑, Cu: 青緑

b 実験 I で組成式 $\text{Cu}_a\text{X}_b(\text{OH})_c$ で表される化合物 A が塩酸に溶解するとき、 X^{2-} が酸化物イオン O^{2-} であれば水 H_2O になり、炭酸イオン CO_3^{2-} であれば二酸化炭素 CO_2 が発生する。また、硫酸イオン SO_4^{2-} であれば特に変化せず、そのまま電離して水溶液中に含まれる。



実験 I で気体は発生しなかったので、 CO_3^{2-} は X^{2-} に該当しない。実験 I でつくった水溶液に、実験 II で塩化バリウム BaCl_2 水溶液を加えると、 X^{2-} が O^{2-} であれば、実験 I の段階で H_2O になるので特に変化は起こらないが、 SO_4^{2-} であれば硫酸バリウム BaSO_4 の白色沈殿が生じる。

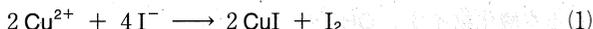


以上より、 X^{2-} は SO_4^{2-} であると判明する。また、実験 II で生じた化合物 B は BaSO_4 (式量 233) であり、その質量は、

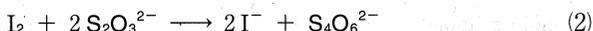
$$233 \text{ g/mol} \times 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.699 \text{ g} \doteq 0.70 \text{ g}$$

18 …⑥

c 実験 III は、銅(II)イオン Cu^{2+} を定量する実験である。式(1)の反応では、十分な量のヨウ化カリウム KI 水溶液を加えたので、 Cu^{2+} はすべて反応し、 Cu^{2+} 2 mol あたりヨウ素 I_2 1 mol が生成する。



生成した I_2 をチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定する。式(2)の反応では、 I_2 1 mol あたり $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 2 mol を必要とする。



式(1)、(2)の反応をあわせて考えると、物質質量比は $\text{Cu}^{2+} : \text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2 : 1 : 2$ となり、 Cu^{2+} 1 mol あたり $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1 mol を必要とする。よって、A 6.81 g に含まれる Cu^{2+} の物質量を x (mol) とすると、実験 III における Cu^{2+} と $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量について、

$$x \text{ (mol)} \times \frac{50 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{30.0}{1000} \text{ L}$$

$$x = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

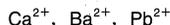
実験 II では十分な量の塩化バリウム水溶液を加えたので、水溶液中に含まれていた SO_4^{2-} はすべて BaSO_4 として沈殿する。よって、化合物 A 6.81 g 中に含まれる SO_4^{2-} の物質量を y (mol) とすると、実験 II で生じた BaSO_4 (化合物 B) の物質量について、

$$y \text{ (mol)} \times \frac{200 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$y = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

イオンからなる物質は、全体として電氣的に中性であり、陽イオンがもつ正電荷の総和の絶対値と陰イオンがもつ負電荷の総和の絶対値が等しいので、次式が成り立つ。

SO_4^{2-} と沈殿を生じる陽イオン



Cl^- と沈殿を生じる陽イオン



イオンからなる物質の組成式

イオンからなる物質は、構成しているイオンの種類とその数の比を示す組成式で表され、構成する陽イオンと陰イオンについて次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} & (\text{陽イオンの価数}) \times (\text{陽イオンの数}) \\ & = (\text{陰イオンの価数}) \times (\text{陰イオンの数}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (\text{陽イオンの価数}) \times (\text{陽イオンの数}) \\ & = (\text{陰イオンの価数}) \times (\text{陰イオンの数}) \end{aligned}$$

この関係より、陽イオンとして Cu^{2+} 、陰イオンとして SO_4^{2-} と OH^- を含む A の組成式を $\text{Cu}_a(\text{SO}_4)_b(\text{OH})_c$ とすると、

$$2a = 2b + c \quad (3)$$

A 6.81 g 中に含まれる Cu^{2+} と SO_4^{2-} の物質質量から、

$$a : b = x : y = 6.0 \times 10^{-2} : 1.5 \times 10^{-2} = 4 : 1$$

$$a = 4b$$

式(3)に $a = 4b$ を代入すると、

$$2 \times 4b = 2b + c$$

$$c = 6b$$

よって、

$$a : b : c = 4b : b : 6b = 4 : 1 : 6$$

となり、A の組成式は $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ と決まる。

(別解)

前述のように x, y の値を求めた後、以下のように A の組成式を決めることもできる。

イオンからなる物質は全体として電気的に中性なので、次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} & (\text{陽イオンの価数}) \times (\text{陽イオンの物質質量}) \\ & = (\text{陰イオンの価数}) \times (\text{陰イオンの物質質量}) \end{aligned}$$

この関係より、A 6.81 g 中に含まれる水酸化物イオン OH^- の物質質量を z (mol) とすると、

$$2x = 2y + z$$

$$2 \times 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} = 2 \times 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} + z \text{ (mol)}$$

$$z = 9.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

よって、A の組成式を $\text{Cu}_a(\text{SO}_4)_b(\text{OH})_c$ とすると、

$$a : b : c = x : y : z$$

$$= 6.0 \times 10^{-2} : 1.5 \times 10^{-2} : 9.0 \times 10^{-2} = 4 : 1 : 6$$

となり、A の組成式は $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ と決まる。

なお、A 6.81 g 中に含まれる Cu^{2+} (式量 64)、 SO_4^{2-} (式量 96)、 OH^- (式量 17) の質量の総和は、

$$\begin{aligned} & 64 \text{ g/mol} \times 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} + 96 \text{ g/mol} \times 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ & \quad + 17 \text{ g/mol} \times 9.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \\ & = 6.81 \text{ g} \end{aligned}$$

となり、A の質量に等しい。この結果より、A は他の種類のイオンや水和水(結晶水)を含まないことが確認される。

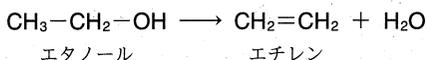
19 …⑥

第4問 有機化合物

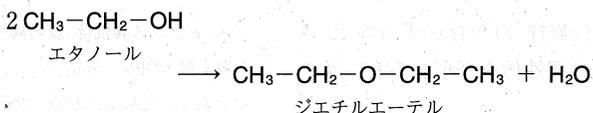
問1 エチレン(エテン)とアセチレン(エチン)

- ① 正しい。160~170℃に加熱した濃硫酸にエタノール

C₂H₅OH を加えると、エタノールの分子内で脱水反応が起こり、エチレン(エテン)CH₂=CH₂ が得られる。このとき、硫酸は触媒としてはたらく。

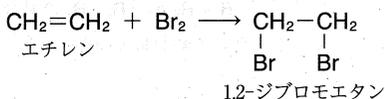


なお、加熱温度が 130~140℃ の場合は、エタノールの分子間で脱水反応が起こり、ジエチルエーテル C₂H₅OC₂H₅ が得られる。

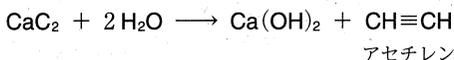


② 正しい。エチレンを臭素 Br₂ 水に通じると、付加反応が起こり、臭素水の赤褐色が消失する。臭素水の脱色は、不飽和結合(C=C 結合, C≡C 結合)の検出に利用される。

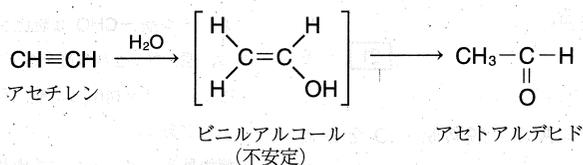
なお、エチレンに Br₂ を付加させると、1,2-ジブromoエタン CH₂Br-CH₂Br が生じる。



③ 正しい。炭化カルシウム(カーバイド)CaC₂ に水 H₂O を加えると、アセチレン(エチン)CH≡CH が得られる。



④ 誤り。硫酸水銀(II)HgSO₄ を触媒として希硫酸中でアセチレンと水 H₂O を反応させると、アセチレンに H₂O が付加し、不安定なビニルアルコールを経て、アセトアルデヒド CH₃CHO が生じる。



20 … ④

問2 異性体

化合物 A 100 g あたりの構成元素に着目すると、その原子数の比は、

$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} : \text{Cl} &= \frac{47.1 \text{ g}}{12 \text{ g/mol}} : \frac{6.5 \text{ g}}{1.0 \text{ g/mol}} : \frac{46.4 \text{ g}}{35.5 \text{ g/mol}} \\ &= 3.92 \text{ mol} : 6.5 \text{ mol} : 1.30 \text{ mol} \\ &\approx 3 : 5 : 1 \end{aligned}$$

よって、A の組成式は C₃H₅Cl(式量 76.5)である。また、A の分子量が 76.5 なので、A の分子式は C₃H₅Cl である。

塩素原子 Cl と水素原子 H の原子価はいずれも 1 で等しいので、A は、分子式 C₃H₆ で表される化合物の H 原子 1 個を Cl 原子

おもな炭化水素の製法

メタン 酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合物を加熱する。

エチレン 160~170℃ に加熱した濃硫酸にエタノールを加える。

アセチレン 炭化カルシウムに水を加える。

付加反応

不飽和結合(二重結合や三重結合)が開いて、そこに他の原子や原子団が結合する反応。

C=C, C≡C の検出

炭素間二重結合 C=C, または三重結合 C≡C をもつ有機化合物は、付加反応により臭素 Br₂ 水の赤褐色を脱色する。

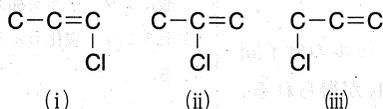
組成式(実験式)

物質を構成する各元素の原子の数を、最も簡単な整数比で表した化学式。

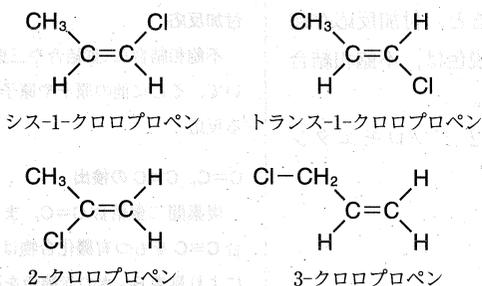
分子式

分子中の各元素の原子の数を表した化学式。なお、分子量は、組成式の式量の整数倍である。

に置き換えた化合物と考えることができる。分子式 C_3H_6 の鎖式化合物はプロペン(プロピレン) $CH_3-CH=CH_2$ のみなので、分子式 C_3H_5Cl の鎖式化合物の構造異性体は、次の(i)~(iii)の3種類である。(H原子を省略して記した。)



(i)には、シス-トランス異性体(幾何異性体)が存在するので、Aとして考えられる鎖式化合物は、立体異性体を区別すると、次の4種類である。



なお、Aの分子式は、次のように求めることもできる。

Aの分子式を $C_nH_mCl_l$ とすると、C, H, Clの質量パーセントについて、A 1 mol (76.5 g)あたりで考えると、

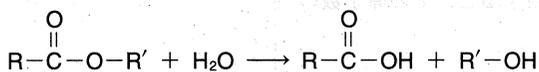
$$\begin{aligned} C \quad \frac{12n}{76.5} \times 100 &= 47.1 (\%) & n &= 3.00 \approx 3 \\ H \quad \frac{1.0m}{76.5} \times 100 &= 6.5 (\%) & m &= 4.97 \approx 5 \\ Cl \quad \frac{35.5l}{76.5} \times 100 &= 46.4 (\%) & l &= 0.99 \approx 1 \end{aligned}$$

よって、Aの分子式は C_3H_5Cl である。

21...④

問3 エステルの構造決定

分子式 $C_5H_{10}O_2$ で表されるエステルAは、酸素原子Oを2個もつので、エステル結合を1個もつ。Aを $R-COO-R'$ と表すと、Aの加水分解により、カルボン酸 $R-COOH$ とアルコール $R'-OH$ が生じ、これらが化合物Bまたは化合物Cである。



(R, R': 水素原子または炭化水素基)

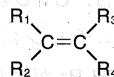
操作I~IIIは、次の構造の検出反応である。

操作I アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると銀が析出する反応は、銀鏡反応である。この反応が陽性の化合物は、ホルミル基(アルデヒド基) $-CHO$ をもつ。

操作II ヨウ素 I_2 と水酸化ナトリウム $NaOH$ 水溶液を加えて温めると黄色沈殿が生じる反応は、ヨードホルム反応である。こ

シス-トランス異性体(幾何異性体)

炭素原子間の二重結合など、結合が回転できないために生じる立体異性体。同じ原子または原子団が二重結合をはさんで同じ側にある場合をシス形、反対側にある場合をトランス形という。



$R_1 \neq R_2$ かつ $R_3 \neq R_4$ の場合、シス-トランス異性体が存在する。

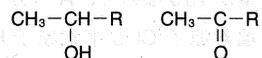
アルデヒドの検出反応

ホルミル基 $-CHO$ は酸化されやすいため、還元性(他の物質を還元する性質)がある。これを利用した検出反応には次の二つがある。

- ・銀鏡反応 アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀Agが析出する。
- ・フェーリング液の還元 フェーリング液と加熱すると、酸化銅(Ⅰ) Cu_2O の赤色沈殿が生じる。

ヨードホルム反応

次の構造をもつ化合物にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、ヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿が生じる。

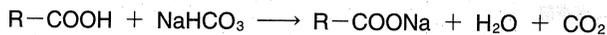


(RはH原子または炭化水素基)

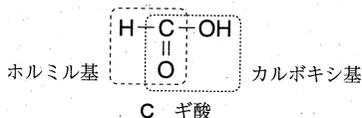
の反応が陽性の化合物は、 $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$ または $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}$ (R

は水素原子または炭化水素基)の構造をもつ。

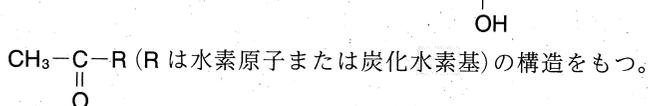
操作Ⅲ 炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 水溶液を加えると気体が発生する化合物は、炭酸より強い酸であり、スルホ基 $-\text{SO}_3\text{H}$ またはカルボキシ基 $-\text{COOH}$ をもつ。なお、**B** と **C** は、硫黄原子 **S** をもたないので、この問題では $-\text{COOH}$ に限定される。



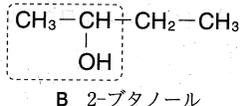
C は、**操作Ⅰ** と **操作Ⅲ** の反応が陽性なので、ホルミル基とカルボキシ基をもつ。よって、**C** はギ酸 HCOOH (分子式 CH_2O_2) である。



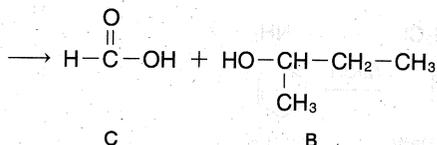
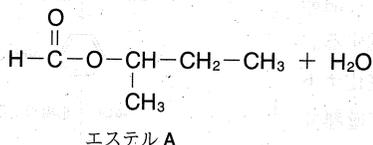
B の分子式は、 $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{O}_2 =) \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ である。また、**B** は、**操作Ⅱ** の反応が陽性なので、 $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$ または



よって、**B** は 2-ブタノール $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ である。



以上より、**A** は、**B** のヒドロキシ基と **C** のカルボキシ基がエステル結合でつながった構造をとる。**A** を加水分解したときの変化は次のとおりである。



22 …①, **23** …②

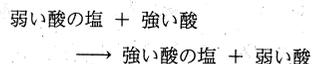
問4 芳香族化合物の酸化

一般に、ベンゼン環の側鎖の炭化水素基は酸化されやすく、過マンガン酸カリウム KMnO_4 など適当な酸化剤で酸化すると、カルボキシ基 $-\text{COOH}$ に変化する。

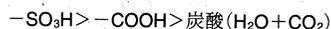
ア (メチルフェニルエーテル) は、ベンゼン環に炭素原子が直接結合していないので酸化されない。

弱酸の遊離

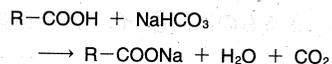
弱酸の塩に、その弱酸より強い酸を加えると、弱酸が遊離する。



酸の強さは、

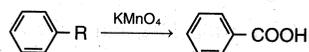


なので、スルホン酸やカルボン酸は、炭酸水素ナトリウム水溶液に二酸化炭素を発生して溶ける。

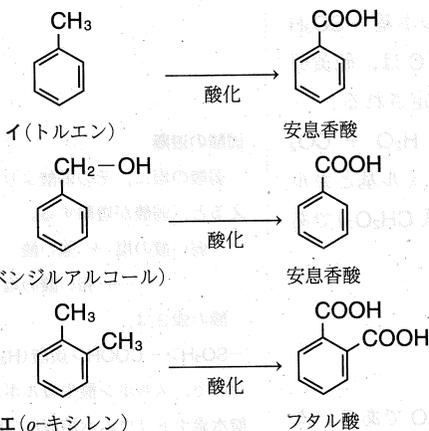


ベンゼン環の側鎖の酸化

ベンゼン環に結合している炭化水素基は、過マンガン酸カリウムで酸化するとカルボキシ基になる。



イ(トルエン)は、側鎖の炭化水素基が酸化されると、安息香酸を生じる。エ(*o*-キシレン)は、側鎖の炭化水素基がそれぞれ酸化されると、フタル酸を生じる。なお、第一級アルコールであるウ(ベンジルアルコール)も酸化されると、安息香酸を生じる。

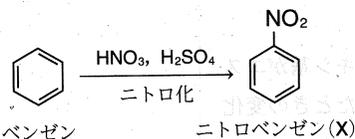


以上より、適当な酸化剤で酸化すると安息香酸を得ることができるものは、④(イ、ウ)である。

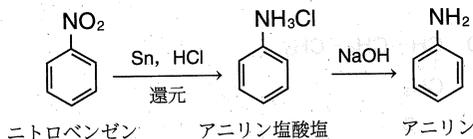
24 ... ④

問5 アニリンの合成実験

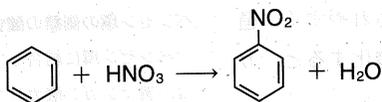
実験Ⅰ 濃硝酸と濃硫酸の混合物(混酸)にベンゼンを加えて60℃に温めると、ベンゼンがニトロ化されて淡黄色のニトロベンゼン(化合物X)が生成する。



実験Ⅱ ニトロベンゼン(X)にスズ Sn と濃塩酸を加えて温めると、ニトロベンゼンが還元されてアニリン塩酸塩が生成する。続いて、アニリン塩酸塩を含む水溶液に強塩基である水酸化ナトリウム NaOH の水溶液を加えると、弱塩基のアニリンが遊離する。

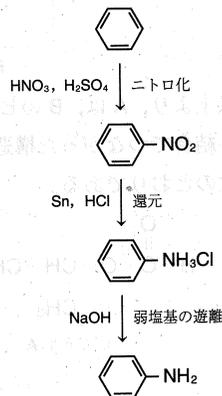


a ① 正しい。ニトロ化では、硫酸が触媒としてはたらいている。



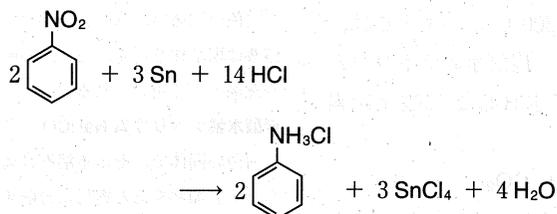
② 正しい。ニトロベンゼンは、水に溶けにくい油状の物質であり、密度(1.2 g/cm³)が水の密度(1.0 g/cm³)よりも大きいので、

ニトロベンゼン、アニリンの合成

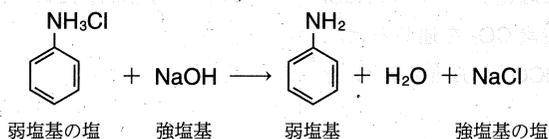


水と分離してビーカーの底に沈む。

③ 誤り。ニトロベンゼンからアニリン塩酸塩が生成する反応では、スズ Sn が還元剤としてはたらく、ニトロベンゼンが酸化剤としてはたらく。

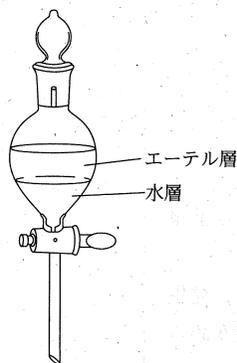


④ 正しい。アニリン塩酸塩は弱塩基の塩なので、強塩基の水酸化ナトリウム NaOH を加えると、弱塩基であるアニリンが遊離する。



25 … ③

b 実験Ⅱで得られた溶液を分液ろうとに移して、ジエチルエーテル 5 mL を加えてよく振り混ぜ、静置すると二層に分かれる。ジエチルエーテルは水に溶けにくく、密度 (0.71 g/cm³) が水の密度 (1.0 g/cm³) よりも小さいので、アニリンを含むエーテル層が ア 上層、水層が下層になる。



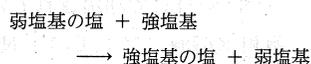
分液ろうと

下層の水層を流し出した後、上層のエーテル層を蒸発皿にとり、ジエチルエーテル (沸点 34 °C) を蒸発させると、油状物質のアニリンを分離することができる。得られたアニリンの一部を試験管にとり、イ さらし粉水溶液 を加えると、アニリンが酸化されて赤紫色を呈する。

26 … ②

弱塩基の遊離

弱塩基の塩に、強塩基を加えると、弱塩基が遊離する。



アニリン

- ・酸化されやすい。
- ・さらし粉水溶液を加えると、赤紫色を呈する。(アニリンの検出)
- ・硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を加えると、アニリンブラックが生じる。

第5問 炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムに関する総合問題

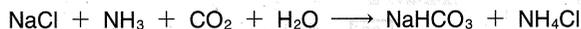
問1 化学反応と量的関係

a 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 のみの試料1では、加熱しても質量の変化がないことから、この条件(200℃に加熱)では、 Na_2CO_3 は変化しないことがわかる。一方、炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 を加熱すると、容易に分解して水 H_2O と二酸化炭素 CO_2 を放出し、 Na_2CO_3 になる。



したがって、発生した気体はウ(二酸化炭素)とエ(水蒸気)である

この反応は、 Na_2CO_3 の工業的製法であるアンモニアソーダ法(ソルバー法)で利用されている。はじめに塩化ナトリウム NaCl 飽和水溶液にアンモニア NH_3 と二酸化炭素 CO_2 を通じると、 NaHCO_3 が析出する。次に、生成した NaHCO_3 を加熱すると、分解して Na_2CO_3 が得られる。



また、試料5 (Na_2CO_3 0 g, NaHCO_3 100 g)では、加熱後の固体の質量は 63 g に減少しており、37 g の気体が発生している。試料5のデータから、 NaHCO_3 (式量 84) 1 mol すなわち 84 g が反応したときの反応後の固体および発生した気体の質量を計算すると、次のようになる。

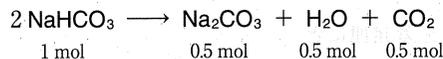
$$\text{固体} \quad 63 \text{ g} \times \frac{84 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 52.9 \text{ g} \doteq 53 \text{ g}$$

これは、0.5 mol の Na_2CO_3 (式量 106)の質量に相当する。

$$\text{気体} \quad 37 \text{ g} \times \frac{84 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 31.0 \text{ g} \doteq 31 \text{ g}$$

これは、0.5 mol の H_2O (分子量 18)と 0.5 mol の CO_2 (分子量 44)の質量の和に相当する。

このことから、 NaHCO_3 の熱分解では次の反応が起こり、発生した気体は、ウ(二酸化炭素)とエ(水蒸気)であることが確かめられる。



27 …⑥

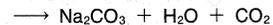
b 表1のデータの、試料に含まれる Na_2CO_3 の質量を横軸、加熱後の固体の質量を縦軸にとると、次のグラフが得られる。

炭酸ナトリウム Na_2CO_3

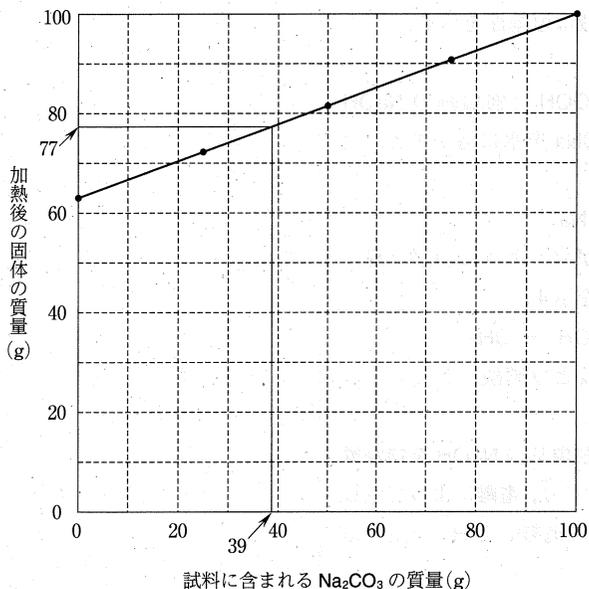
白色の固体で、水によく溶け、その水溶液は塩基性を示す。ガラスの製造原料や洗剤として用いられる。

炭酸水素ナトリウム NaHCO_3

白色の固体で、その水溶液は弱塩基性を示す。加熱すると容易に分解する。



重曹ともよばれ、胃の制酸剤やベーキングパウダーなどに利用される。



物質の比が Na_2CO_3 (式量 106) : NaHCO_3 (式量 84) = 1 : 2 の試料 100 g に含まれる Na_2CO_3 の質量は、

$$100 \text{ g} \times \frac{106 \text{ g}}{106 \text{ g} + 84 \text{ g} \times 2} = 38.6 \text{ g} \approx 39 \text{ g}$$

グラフから、試料に含まれる Na_2CO_3 の質量が 39 g のとき、加熱後の固体の質量は 77 g (◎) と読み取れる。

なお、 NaHCO_3 2 mol が分解すると 1 mol の Na_2CO_3 が生じることから、物質質量比 1 : 2 の Na_2CO_3 と NaHCO_3 の混合物を加熱すると、分解せずそのまま残った Na_2CO_3 の物質質量と NaHCO_3 の分解によって生じた Na_2CO_3 の物質質量は等しい。したがって、加熱後の固体の質量は、はじめの試料に含まれる Na_2CO_3 の質量の 2 倍であることから、加熱後の固体の質量を求めることができる。

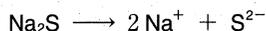
$$100 \text{ g} \times \frac{106 \text{ g} \times 2}{106 \text{ g} + 84 \text{ g} \times 2} = 77.3 \text{ g} \approx 77 \text{ g}$$

28 …◎

問 2 塩の加水分解、溶液の濃度、電離平衡

a Na_2CO_3 のように弱酸と強塩基の中和で得られる正塩の水溶液は、加水分解によって塩基性を示す。ア～エのうち、弱酸と強塩基の中和で得られる正塩は、イ 硫化ナトリウム Na_2S とエ 酢酸ナトリウム CH_3COONa であり、これらの水溶液はいずれも塩基性を示す。

イ Na_2S は、弱酸の硫化水素 H_2S と強塩基の水酸化ナトリウム NaOH の中和で得られる正塩である。 Na_2S を水に溶かすと、次のように電離する。



生じた硫化物イオン S^{2-} の一部が次のように加水分解して水

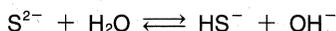
塩の加水分解

弱酸の陰イオンや弱塩基の陽イオンが水と反応して、もとの弱酸や弱塩基を生じる現象を塩の加水分解という。

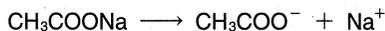
塩の水溶液の性質

強酸と強塩基からなる正塩…中性
 弱酸と強塩基からなる正塩…塩基性
 強酸と弱塩基からなる正塩…酸性
 酸性塩 NaHSO_4 …酸性
 NaHCO_3 …塩基性

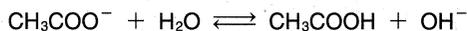
酸化物イオン OH^- を生じるため、水溶液は塩基性を示す。



Ⅰ CH_3COONa は、弱酸の酢酸 CH_3COOH と強塩基の NaOH の中和で得られる正塩である。 CH_3COONa を水に溶かすと、次のように電離する。

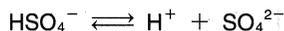
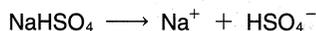


生じた酢酸イオン CH_3COO^- の一部が次のように加水分解して OH^- を生じるため、水溶液は塩基性を示す。

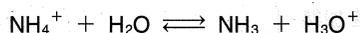


なお、ア硫酸水素ナトリウム NaHSO_4 とウ硝酸アンモニウム NH_4NO_3 の水溶液はいずれも酸性を示す。

ア NaHSO_4 は、強酸の硫酸 H_2SO_4 と強塩基の NaOH を物質量比 1:1 で反応させると得られる酸性塩であり、電離によって生じた硫酸水素イオン HSO_4^- の一部がさらに電離して H^+ を生じるため、その水溶液は酸性を示す。



ウ NH_4NO_3 は、強酸の硝酸 HNO_3 と弱塩基のアンモニア NH_3 の中和で得られる正塩であり、電離によって生じたアンモニウムイオン NH_4^+ の一部が加水分解してオキシニウムイオン H_3O^+ を生じるため、その水溶液は酸性を示す。



以上から、加水分解によって水溶液が塩基性を示す塩はⅠとⅡであり、その数は 2 である。

29 ... ㉔

b 0.100 mol/L の Na_2CO_3 水溶液 500 mL に含まれる Na_2CO_3 の物質量は、

$$0.100 \text{ mol/L} \times \frac{500}{1000} \text{ L} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

この水溶液を調製するために必要な炭酸ナトリウム十水和物 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (式量 286) の質量を w (g) とすると、その物質量は、

$$\frac{w \text{ (g)}}{286 \text{ g/mol}} = \frac{w}{286} \text{ (mol)}$$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ の物質量とそれに含まれる Na_2CO_3 の物質量は等しいので、

$$\frac{w}{286} \text{ (mol)} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

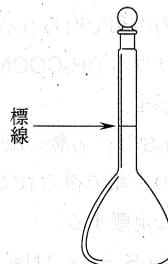
$$w = 14.3 \text{ g}$$

正確な濃度の水溶液を調製するには、次の操作を行う。

正確な質量の固体をビーカーに入れ、少量の水で溶かした後、

溶液の調製

正確な濃度の溶液を調製するためにはメスフラスコを用いる。標線まで水を加えると正確な体積になる。



メスフラスコ

その水溶液をメスフラスコに移し、水を標線まで加えて振り混ぜる。この場合、500 mL のメスフラスコを用いると、調製した水溶液の体積を正確に 500 mL とすることができる。このとき、ビーカー中に溶質が残らないようにするため、ビーカーを水ですすぎ、その洗液もメスフラスコに入れる。したがって、溶液を調製する操作は、えが適当である。

なお、おの操作では、水を 500 mL 加えても、溶液の体積が 500 mL になるとは限らないので、濃度が正確に 0.100 mol/L にはならない。また、メスシリンダーの目盛りは精度が十分に高くないため、液体の体積を正確にはかるとき、メスシリンダーは不適当である。

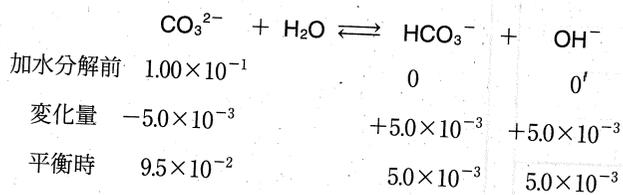
30 … ⑥

c 0.100 mol/L (= 1.00×10^{-1} mol/L) の Na_2CO_3 水溶液の pH が 11.7 であり、水素イオン濃度は 2.0×10^{-12} mol/L であること* から、水酸化物イオン濃度は、

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2}{2.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}}$$

$$= 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Na_2CO_3 が完全に電離して CO_3^{2-} が生じ、さらに加水分解により、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- のモル濃度は、次のようになる。



(単位: mol/L)

よって、式(4)の電離定数 K_2 の値は、

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{2.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \times 9.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}$$

$$= 3.8 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

* pH 11.7 の水溶液の水素イオン濃度は、 $\log_{10} 2 = 0.30$ を用いて次のように求められる。

$$\text{pH} = 11.7 \text{ より, } [\text{H}^+] = 10^{-11.7} \text{ mol/L}$$

$$\log_{10} 2 = 0.30 \text{ から, } 10^{0.30} = 2 \text{ なので,}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-11.7} \text{ mol/L} = 10^{0.3} \times 10^{-12} \text{ mol/L} = 2 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

31 … ②