



高3 化学総合 S・SA

2026年度 前期

～理論化学・無機化学編～

氏名

学習内容

| | |
|-----------------------|----|
| ◆第1回 結合と結晶◆ | 5 |
| <第1回 予習問題> | 9 |
| ◆第2回 酸化還元◆ | 17 |
| <第2回 予習問題> | 21 |
| ◆第3回 電池◆ | 27 |
| ■ボルタ電池■ | 27 |
| ■ダニエル電池■ | 28 |
| ■鉛蓄電池■ | 29 |
| ■マンガン乾電池■ | 30 |
| ■酸素・水素燃料電池（リン酸型）■ | 30 |
| ■酸素・水素燃料電池（水酸化カリウム型）■ | 30 |
| <第3回 予習問題> | 31 |
| ◆第4回 電気分解◆ | 37 |
| <第4回 予習問題> | 43 |
| ◆第5回 酸・塩基①◆ | 53 |
| <第5回 予習問題> | 69 |
| ◆第6回 酸・塩基②◆ | 76 |
| <第6回 予習問題> | 76 |
| ◆第7回 気体の性質①◆ | 83 |
| <第7回 予習問題> | 89 |
| ◆第8回 気体の性質②◆ | 95 |
| <第8回 予習問題> | 95 |

| | |
|----------------|-----|
| ◆第9回 希薄溶液の性質◆ | 103 |
| <第9回 予習問題> | 109 |
| ◆第10回 無機イオン分析◆ | 117 |
| <第10回 予習問題> | 117 |
| ◆第11回 無機化学工業◆ | 123 |
| <第11回 予習問題> | 123 |
| ◆第12回 共通テスト演習◆ | 131 |

㊦1 学習方法について

最難関大学を目指す生徒にとっての、理科の学習は、できる限り実戦に近い形で、できる限り多くの問題に触れることです。化学においては、必要事項の暗記と復習が鍵を握ります。“なぜそうなるのか。”ということ意識しながら、日々復習に励んでください。

コラボのテキストは、基礎レベルからハイレベルな内容まで盛り込んでいます。「学力は復習（回数）に宿る」を肝に銘じて、学習した全てが血肉となるまで、徹底した復習をしてください。

㊦2 授業欠席のフォローに関して

平常授業を欠席する場合は、担当講師または事務局まで、事前に連絡をしてください。欠席した場合は、後日 VTR 視聴が可能です。動画の URL はマイパにてお送りします。

*個別指導と異なり、振替授業はありません。

㊦3 毎回実施する小テストに関して

高3 化学総合 S・SA の授業では、毎回授業のはじめに小テスト（暗記テスト）を行います。試験範囲は以下の通りです。化学の学習は必要事項を暗記しないことには始まりません。必ず毎回準備をした上で挑んでください。

重要 テキストの使用方法”予習”と”復習”

本テキストは、次年度の難解な入試問題実践に対応する底力を養成するため、基本～標準的な入試問題で構成されています。以下に、予習と復習のポイントを挙げておきます。テキストを効果的に使用するために、熟読しておいてください。

予習用問題：授業前に予習が必要です。1題 5～15分を目安にノートに解答しましょう。

問題に取り組むにあたっては、以下の点に注意してください。

- ①予習の前にテキストや問題集で基本事項の復習をしておくこと
- ②解答の際ノートに図を書き直すこと
- ③該当単元の暗記事項は答えられるようにしておくこと

演習問題：予習用問題の解説後、授業時間内で演習します。

復習：間違った問題だけでなく、解答根拠が曖昧だった問題をすべて再確認してください。確認の回数を増やすことで論理的思考の強化をしましょう。

第1段階 *授業後3日以内

基本事項の復習と、間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第2段階 *授業後1週間以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第3段階 *授業後1カ月以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第4段階 *高3時の同一単元演習の前

◆第1回 結合と結晶◆

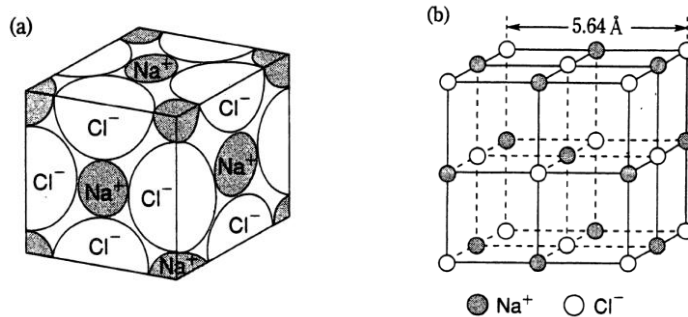
【結晶格子】

○イオン結晶

結晶内での粒子の空間配列の状態を表したものを**結晶格子**といい、そのくり返しの最小単位を**単位格子**という。また、1つの粒子に最近接している粒子の数を配位数という。

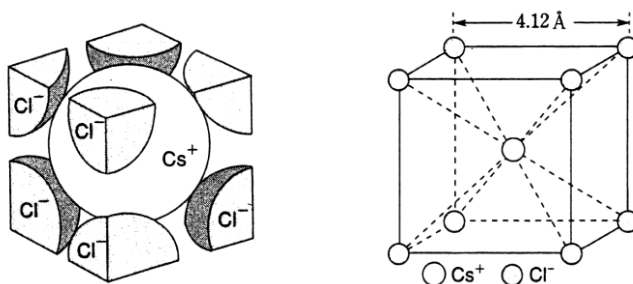
- ・各頂点にある粒子は、単位格子にその $\frac{1}{8}$ を含む。
- ・各面の中心にある粒子は、単位格子にその $\frac{1}{2}$ を含む。
- ・各辺の中心にある粒子は、単位格子にその $\frac{1}{4}$ を含む。
- ・立方体の中心にある粒子は、単位格子には1個を含む。

(i) 塩化ナトリウム型構造



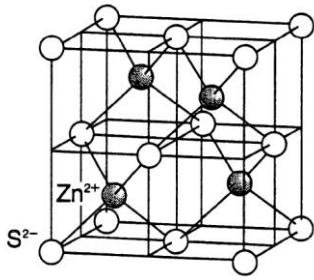
- ・配位数 6
- ・単位格子内に存在する Na^+ : 4 個 Cl^- : 4 個

(ii) 塩化セシウム型構造



- ・配位数 8
- ・単位格子内に存在する Cs^+ : 1 個 Cl^- : 1 個

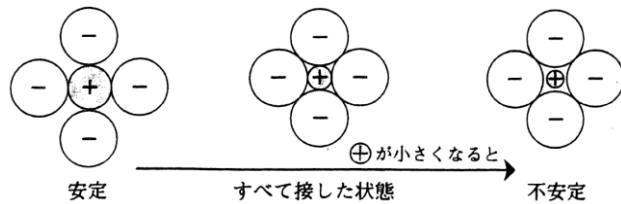
(iii) 硫化亜鉛型構造



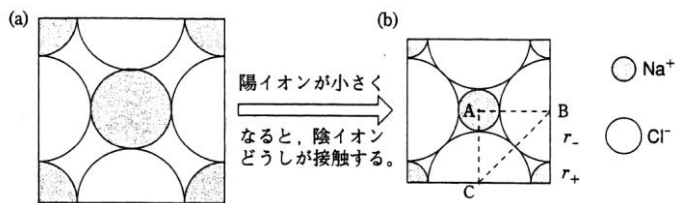
- ・配位数 4
- ・単位格子内に存在する Zn^{2+} : 4 個 S^{2-} : 4 個

○限界半径比：陽イオンと陰イオンが接した状態で、陽イオンの半径を小さくしていくとすると、ある所で陰イオン同士が接触し、それ以降は単位格子の一辺の長さは変化しない。このときの陽・陰イオンの半径比を限界半径比といい、次の式で表される。

$$\text{限界半径比} = \frac{\text{陽イオンの半径}}{\text{陰イオンの半径}}$$



<例> NaCl 型



図(b)で、 $\triangle ABC$ に着目すると、 $\sqrt{2} AB = BC$ より、 $\sqrt{2} (r^+ + r^-) = 2r^-$

よって、 $\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 \geq 0.41$ (限界半径比)

○金属結晶

(i)体心立方格子

<例>アルカリ金属, Ba, Fe など

- ・配位数 8
- ・単位格子内に存在する原子の数 2

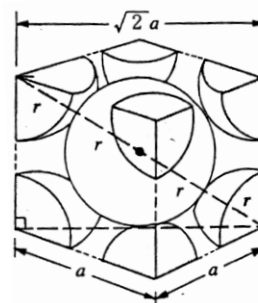
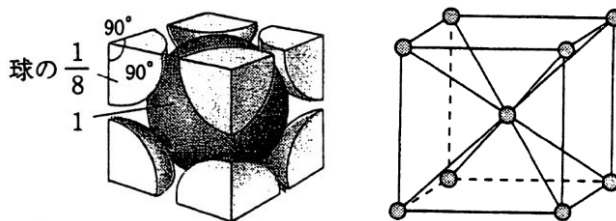
単位格子の一辺の長さ(格子定数) a , 原子半径 r

とすると, $a^2 + (\sqrt{2}a)^2 = (4r)^2$

これより原子半径 $r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$

充填率(単位格子の体積に占める原子の体積の割合)

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2}{a^3} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3 \times 2}{a^3} \times 100 = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \times 100 \approx 68(\%)$$



(ii)面心立方格子

<例>Al, Cu, Ag, Ni, Au, Pt など

- ・配位数 12
- ・単位格子内に存在する原子の数 4

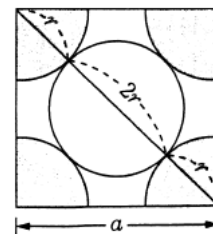
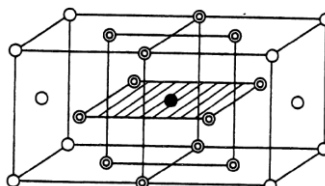
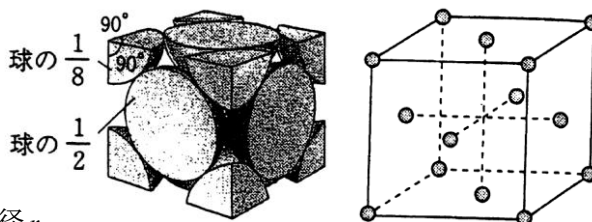
単位格子の一辺の長さ(格子定数) a , 原子半径 r

とすると, $a^2 + a^2 = (4r)^2$

これより原子半径 $r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$

充填率

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3 \times 4}{a^3} \times 100 = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \times 100 \approx 74(\%)$$

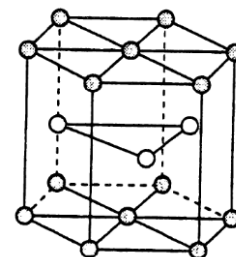
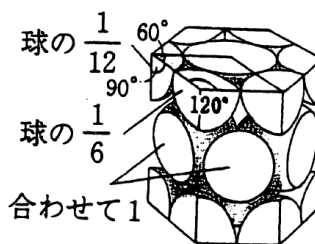


(iii)六方最密構造

<例>Mg, Zn, Cd, Co など

単位格子は正六角柱の六方最密構造の1/3にあたる。

- ・配位数 12
- ・単位格子内に存在する原子の数 2



相転移: 温度や圧力を変えると結晶構造が変化すること。

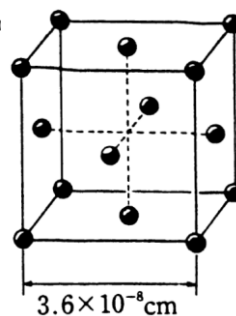
<例題 1 >

ナトリウムと銅の結晶の単位格子はそれぞれ体心立方格子，面心立方格子である。次の各問いに答えよ。ただし，ナトリウム，銅の単位格子の一边の長さをそれぞれ 0.429nm ， 0.362nm とする。

- (1) 体心立方格子および面心立方格子の単位格子中に含まれる原子の数はそれぞれ何個か。
- (2) ナトリウム，銅の原子半径はそれぞれ何 nm か。
- (3) 原子を球と考えると，球が占めている体積の全体積に対する割合を充填率という。ナトリウム，銅の充填率(%)をそれぞれ求めよ。

【解答】 (1) 2, 4 (2) $\text{Na} : \frac{\sqrt{3}}{4} \times 0.429 = 0.186\text{nm}$ $\text{Cu} : \frac{\sqrt{2}}{4} \times 0.362 = 0.128\text{nm}$
 (3) 体心 $\frac{\sqrt{3}}{8} \pi = 0.679 \rightarrow 67.9\%$ 面心 $\frac{\sqrt{2}}{6} \pi = 0.738 \rightarrow 73.8\%$

<例題 2 > 銅の結晶は，右図のような面心立方格子で，その単位格子の一边は $3.6 \times 10^{-8}\text{cm}$ である。この結晶の密度を 9.0g/cm^3 とし
 次の各問いに答えよ。



- (1) この単位格子に含まれる銅原子の数は何個か。
- (2) 銅原子 1 個の質量は何 g か。
- (3) 銅の原子量を求めよ。

【解答】 (1) 4 個 (2) $9.0 \times (3.6 \times 10^{-8})^3 \times \frac{1}{4} = 1.04976 \times 10^{-22} \approx 1.0 \times 10^{-22} [\text{g}]$

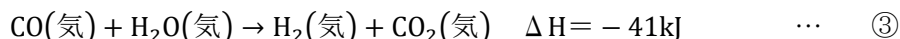
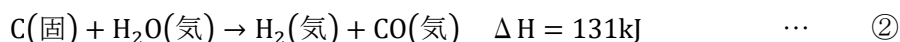
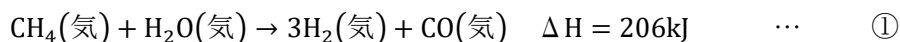
(3) $1.05 \times 10^{-22} \times 6.0 \times 10^{23} = 63 [\text{g}]$ よって 63

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第1回 予習問題>

【1】次の文章を読んで、(1)～(3)に答えよ。

水素は、ハーバー・ボッシュ法による(ア)の合成のほか、塩酸や有機化合物の合成に使われるなど、その用途は非常に多い。工業的には、次の熱化学方程式①～③で表されるような水蒸気を用いた反応などでつくられる。



これらのうち、反応①と②では、温度が(イ)くなるほど平衡状態における水素の割合が多くなる。

水素は、金属パラジウムに常温で容易に吸収され、これを真空または不活性ガス中に放置すると逆に放出される。この性質を利用すると、次に述べるように、水素を効率よく貯蔵することができる。金属パラジウムの単位格子は、図1で示される(ウ)格子である。水素は原子(H)に解離した後、結晶内部に取り込まれ、図2に示される単位格子の黒丸の位置のいくつかを占める。その占有する割合が多くなると、格子の各辺が少し長くなり、図1の a_0 から図2の a に変化する。いま、黒丸の位置が全て水素原子で占められたとすると、図2の単位格子の中に(エ)個の水素原子が存在することになる。この水素原子がすべて標準状態の気体 H_2 として放出された場合、その体積は、単位格子(図2)の体積の約(オ)倍になる。したがって、貯蔵に必要な空間の体積を考えた場合、気体の状態よりパラジウムに吸収させた状態の方が明らかに有利である。

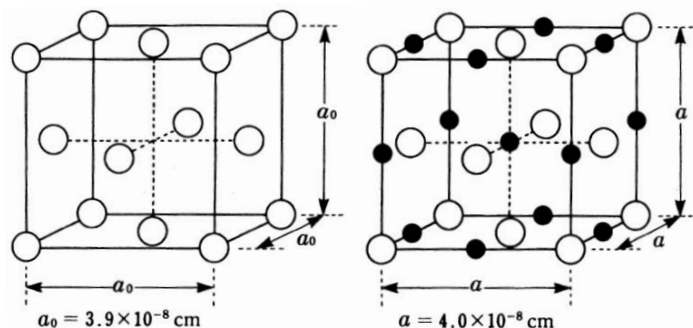


図 1

図 2

- (1) 空欄 (ア) ~ (オ) に当てはまる, 最も適切な語句または数値を記入せよ。
数値は四捨五入して有効数字 2 けたで答えよ。
- (2) ①~③式の反応が平衡状態にあるとき, 加圧しても水素の割合が変化しない反応はどれか。該当する反応の番号を記入せよ。
- (3) 文中の反応エンタルピーを付した反応式と $\text{H}_2\text{O}(\text{気})$ の生成エンタルピー -242kJ/mol を用いて, メタン $\text{CH}_4(\text{気})$ 1mol が完全燃焼して水蒸気 ($\text{H}_2\text{O}(\text{気})$) を生じるときの反応エンタルピー (kJ) を求めよ。

(1999 年 神戸大)

【2】 Al_2O_3 の結晶構造は酸素原子がほぼ六方最密構造をとり、その一部の隙間にアルミニウム原子が入っている。図1は酸素原子だけの配列を示しているが、この六角柱の格子の隙間にアルミニウム原子が存在している。ここでは、酸素原子が完全な六方最密構造をとることとして、以下の問いに答えよ。

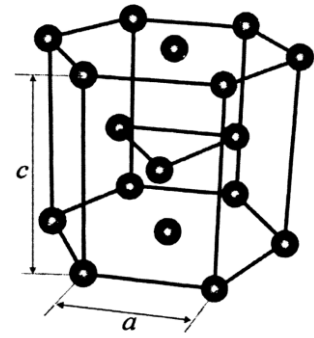


図1 Al_2O_3 結晶中の酸素原子の配列

- (1) 1個の酸素原子の周囲に、何個の最近接酸素原子があるか。その数を記せ。
- (2) 図1の六角柱の格子中に含まれるアルミニウム原子の数を記せ。
- (3) 図1の格子の辺の長さを、それぞれ a 、 c としたとき、 c を a を用いて記せ。
- (4) $a = 2.7 \times 10^{-8} \text{cm}$ であるとする。このときの Al_2O_3 の密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ を、有効数字2桁で答えよ。

(2007年 京都大)

【3】以下の文章を読み、問いに答えよ。必要なら $\sqrt{2}=1.41$, $\sqrt{3}=1.73$ を用い、数値は有効数字2桁で答えよ。

硫化亜鉛(ZnS)の結晶構造を図1に示す。比較のため、塩化ナトリウム(NaCl)の結晶構造を図2に示す。両者ともイオン結晶に分類され、各図には各イオンの配置が描かれている。どちらの結晶においても陰イオンが面心立方格子を形成し、陽イオンがそれぞれ異なる位置を占めている。まずNaCl結晶において、あるナトリウムイオンに着目する。ナトリウムイオンの周囲にある最も近い塩化物イオンとナトリウムイオンの数は、それぞれ 個と 個である。次にZnS結晶において、ある亜鉛イオンに着目する。亜鉛イオンの周囲にある最も近い硫化物イオンと亜鉛イオンの数は、それぞれ 個と 個である。

一般にイオン結晶の構造は、その構成イオンのイオン半径に応じて制限される。たとえば図2に示すようなNaCl型の構造がイオン半径に応じて制限される様子を図3に示す。図3はイオンの接し方を表しており、陽イオンと陰イオンが接するとき結晶は安定であるが、陽イオンの半径(r^+)が陰イオンの半径(r^-)に比べて極端に小さくなると、陰イオンと陰イオンが接して不安定になる。このような場合、NaCl型の結晶構造はとれない。NaCl型の結晶構造がとれるのは、陽イオンと陰イオンの半径比 $\frac{r^+}{r^-} > \text{e}$ のときである(ただし、 $r^+ < r^-$)。この がNaCl型構造の限界半径比とよばれる値である。

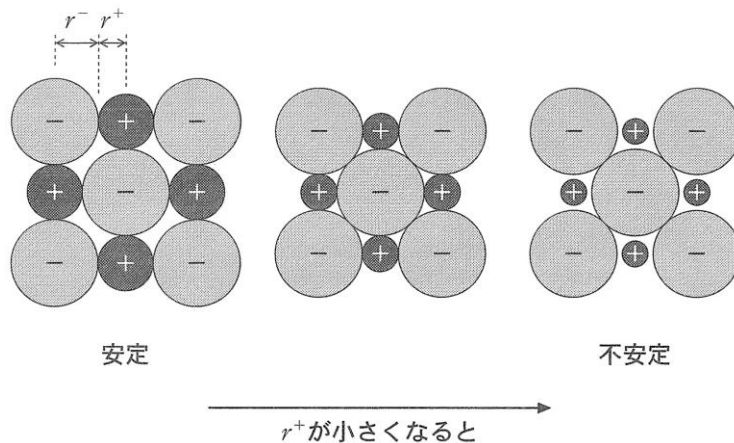
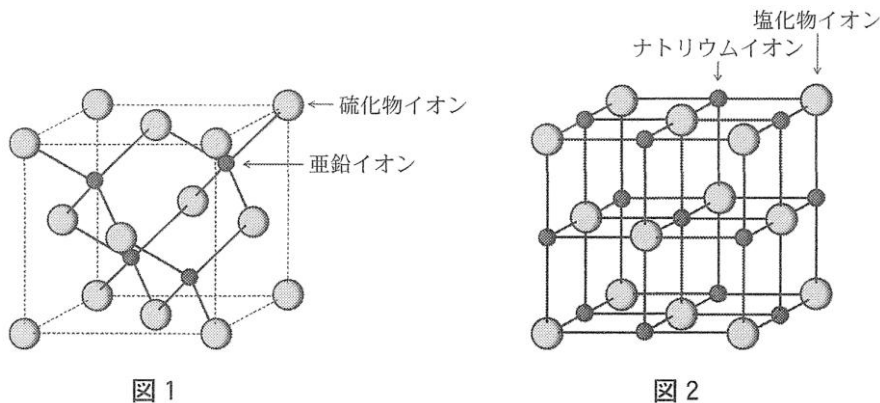


図3

問1 ~ にあてはまる適切な整数を答えよ。

問2 にあてはまる適切な数値を答えよ。

問3 下線部に関して，図1に示すようなZnS型構造の限界半径比を求め，適切な数値を答えよ。

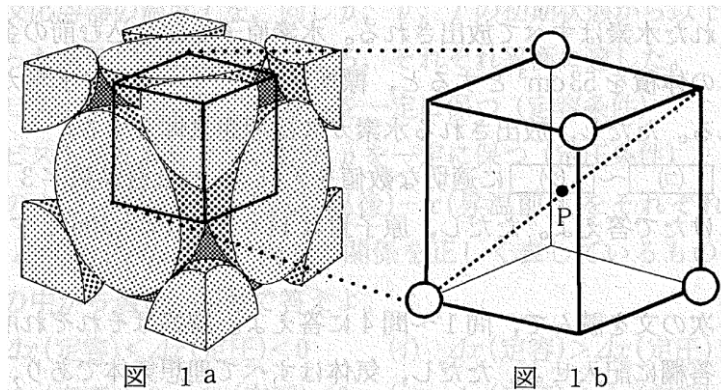
(2014年 京都大)

<演習問題>

【1】次の文(A), (B), (C)を読んで, 問1~問3に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

(A) 面心立方格子をもつ金属単体の結晶の単位格子 (図 1a) を考える。原子が球であり, 互いに接していると仮定すると, 原子半径は単位格子の一辺の長さ a を用いて a と表される。結晶中には, 原子に囲まれた2種類の空間 (空間 I と空間 II) が存在する。空間 I は単位格子の中心に代表される位置にあり, 6個の原子に囲まれ, 最大半径 a の球が入ることができる。図 1b に面心立方格子の一部分を示す。

一辺の長さは $\frac{a}{2}$ であり, 白丸は原子の位置を示す。この立方体の中心 P に4個の原子に囲まれた空間 II があり, 最大半径 a の球が入ることができる。



問1 ~ に適切な数値を入れよ。平方根は根号を用いたままで答えよ。

(B) 上記の面心立方格子の原子の位置をあるイオンが占め, それとは符号の異なるイオンが全体として電気的に中性になるように空間 I, 空間 II に入っているイオン結晶がある。塩化ナトリウムでは, 陰イオンが面心立方格子を形成し, 空間 I のすべてに陽イオンが入っている。フッ化カルシウムでは, イオンが面心立方格子を形成し, のすべてに他方のイオンが入っている。三フッ化ビスマスでは, イオンが面心立方格子を形成し, のすべてに他方のイオンが入っている。三フッ化ビスマスの結晶中のある陽イオンに着目したとき, その陽イオンとの中心間距離が最短のイオンの数は 個であり, 2番目に近いイオンの数は 個である。

問2 文中の ~ に適切な語句または数を下の (あ) ~ (こ) の中から選び, 記号で答えよ。同じ記号を何度選んでもよい。

- | | | | |
|-----------------|--------|-------------|--------------|
| (あ) 陽 | (い) 陰 | (う) 空間 I のみ | (え) 空間 II のみ |
| (お) 空間 I および II | (か) 4 | (き) 6 | (く) 8 |
| (け) 10 | (こ) 12 | | |

(C) 金属パラジウムの結晶は面心立方格子からなり、それを水素気流中で加熱したのち冷却すると、空間 I に水素原子が取り込まれる。パラジウム原子と水素原子のモル比が 2 : 1 になるまで水素原子が取り込まれたとき、水素原子は単位格子あたり 個入る。そのとき、結晶の体積が 10.0% 膨張したとすると、密度は 12.0g/cm^3 から g/cm^3 に変化する。水素原子を取り込んだ金属パラジウムを真空中で加熱すると、吸収された水素はすべて放出される。水素原子を取り込む前の金属パラジウムの体積を 53cm^3 とすると、標準状態で l の水素ガスが放出される。ただし、放出される水素ガスは理想気体とする。

問 3 ~ に適切な数値を入れよ。(サ) は有効数字 3 けた、(シ) は 2 けたで答えよ。ただし、原子量は $\text{Pd} = 106$ とする。

(1998 年 京都大ー後期)

◆第2回 酸化還元◆

■酸化数■

○酸化数を決める規則

| | |
|---|---|
| ①単体中の原子の酸化数は0とする。 | H ₂ Cl ₂ Fe |
| ②単原子イオンの酸化数は、イオンの電荷に等しい。 | Na ⁺ Cl ⁻ S ²⁻ |
| ③化合物中の水素原子の酸化数はふつう+1、酸素原子はふつう-2(例外を除く)として、他の原子の酸化数を決める。 このとき、電気的中性な化合物では、構成原子の酸化数の総和は0とする。 | H ₂ O : NH ₃ : SO ₃ : |
| ④他原子イオンでは、構成原子の酸化数の総和がイオンの電荷に等しいとする。 | SO ₄ ²⁻ : NH ₄ ⁺ : |
| ⑤化合物中でのアルカリ金属の酸化数は+1、アルカリ土類金属の酸化数は+2で一定である。 | KCl CaSO ₄ |

※ H₂O₂ CaH₂(水素化カルシウム) OF₂(フッ化酸素)

○酸化剤・還元剤

酸化剤：相手の物質から電子を奪って相手を酸化する働きをもつ物質。

還元剤：相手の物質に電子を与えて相手を還元する働きをもつ物質。

■酸化還元反応式の作り方■

(A)半反応式の作り方

- ① 酸化剤・還元剤の化学式を左辺に，反応後の化学式を右辺に書く。
- ② H_2O で O 原子の数を調整する。
- ③ H 原子の数を H^+ で調整する。(中・アルカリ性下で OH^- を用いる場合あり)
- ④ 両辺の電荷の釣合いを， e^- で調整。

(B)酸化還元反応式の作り方

- ① (A)で得た半反応式を，電子を消去するように組合せる。
- ② 反応条件をもとに，化学反応式にする。

| | 物質 | 化学式 | 水溶液中での反応の例 | |
|-----|----------------|--------------------------------------|------------------------------|---|
| 酸化剤 | オゾン (酸性) | O_3 | O_3 | $\rightarrow \text{O}_2$ |
| | 二クロム酸カリウム(酸性) | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ | $\rightarrow \text{Cr}^{3+}$ |
| | ハロゲン | $\text{X}_2(\text{Cl}_2 \text{ など})$ | X_2 | $\rightarrow \text{X}^-$ |
| | 希硝酸 | HNO_3 | HNO_3 | $\rightarrow \text{NO}$ |
| | 濃硝酸 | HNO_3 | HNO_3 | $\rightarrow \text{NO}_2$ |
| | 熱濃硫酸 | H_2SO_4 | H_2SO_4 | $\rightarrow \text{SO}_2$ |
| | 過マンガン酸カリウム(酸性) | KMnO_4 | MnO_4^- | $\rightarrow \text{Mn}^{2+}$ |
| | (中・塩基性) | | MnO_4^- | $\rightarrow \text{MnO}_2$ |
| | *過酸化水素 (酸性) | H_2O_2 | H_2O_2 | $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$ |
| | (中・塩基性) | | H_2O_2 | $\rightarrow \text{OH}^-$ |
| | *二酸化硫黄 | SO_2 | SO_2 | $\rightarrow \text{S}$ |
| 還元剤 | アルカリ金属 | $\text{A}(\text{Na} \text{ など})$ | A | $\rightarrow \text{A}^+$ |
| | 水素(高温) | H_2 | H_2 | $\rightarrow \text{H}^+$ |
| | 硫化水素 | H_2S | H_2S | $\rightarrow \text{S}$ |
| | シュウ酸 | $(\text{COOH})_2$ | $(\text{COOH})_2$ | $\rightarrow \text{CO}_2$ |
| | 塩化スズ(II) | SnCl_2 | Sn^{2+} | $\rightarrow \text{Sn}^{4+}$ |
| | 硫酸鉄(II) | FeSO_4 | Fe^{2+} | $\rightarrow \text{Fe}^{3+}$ |
| | ハロゲン化カリウム | $\text{KY}(\text{KI} \text{ など})$ | Y^- | $\rightarrow \text{Y}_2$ |
| | チオ硫酸ナトリウム | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | $\rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ |
| | *過酸化水素 | H_2O_2 | H_2O_2 | $\rightarrow \text{O}_2$ |
| | *二酸化硫黄 | SO_2 | SO_2 | $\rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ |

○代表的な酸化剤・還元剤について

【過マンガン酸カリウム KMnO_4 】

過マンガン酸カリウムは黒紫色の結晶で、水に溶けると電離して、 K^+ と濃い赤紫色の過マンガン酸イオン MnO_4^- になり、後者が酸性条件で強力な酸化作用を示す。

赤紫色の MnO_4^- は酸性溶液中では、マンガン(II)イオン Mn^{2+} (濃い溶液では淡桃色だが、通常の希薄溶液ではほとんど無色) となる。

ただし、中・塩基性では、酸化マンガン(IV)までしか還元されずに、黒褐色の沈殿を生じる。また、中・塩基性での MnO_4^- の酸化力は酸性に比べてやや弱い。

【二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 】

二クロム酸カリウムは赤橙色の結晶で、水に溶けると電離して二クロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (赤橙色) を生じる。酸性溶液中ではクロム(III)イオン Cr^{3+} (暗緑色) になる傾向をもち、強い酸化作用を示す。

【ハロゲン単体 F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 】

原子半径が小さいほど、最外電子殻が原子核に近く、電子を引きつける力が強い。

よって、酸化力は $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ の順になる。

【過酸化水素】

過酸化水素は、 $\text{O}-\text{O}$ 結合をもっているため、酸素の酸化数は -1 である。酸素のとりうる酸化数の中では、中間の不安定な状態にあり、安定な -2 の酸化数になろうとする傾向が強い。酸性条件の方が酸化力が強いが、中・塩基性条件でも酸化力を示す。

【硝酸 HNO_3 】

濃硝酸では二酸化窒素 NO_2 (赤褐色) が発生するが、希硝酸では一酸化窒素 NO (無色) が発生することに留意する。

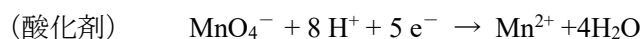
■酸化還元適定■

<例題>

シュウ酸二水和物(COOH)₂・2H₂O (式量 126) 0.756g とり，水に溶かして 100mL とする。このシュウ酸水溶液 10 mL をコニカルビーカーに測りとり，ここへ 6mol/L 希硫酸 10mL を加えたものを，約 70°C の湯で温めておく。この溶液が温かいうちに，濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットから滴下したところ，16.00mL 加えた時点で，ちょうど溶液の色が 無色 から 淡赤色 へ変化した。

この過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。

【解答】



酸化剤と還元剤が過不足なく反応する条件は，授受した電子の物質量が等しいことである。つまり，酸化還元適定の当量点では，次の関係式が成り立つ。

酸化剤が受け取った電子の物質量 = 還元剤が放出した電子の物質量

$$(\text{価数}) \times (\text{酸化剤の物質質量}) = (\text{価数}) \times (\text{還元剤の物質質量})$$

$$5 \quad \quad \quad x \times 16/1000 \quad \quad \quad 2 \quad \quad \quad (0.756/126) \times (10/100)$$

$$x = 0.015 \text{ [mol/l]}$$

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第2回 予習問題>

【1】次の文を読んで、以下の問いに答えよ。原子量は H=1.0，C=12，O=16 とする。

シュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶 1.260 g をはかり取り、①蒸留水に溶かして正確に 100 mL 溶液にした。②この水溶液 10.0 mL をコニカルビーカーに正確にはかり取り、③ 9 mol/L 硫酸 10.0 mL と蒸留水を加えて全量を 100 mL にした。④湯浴を用いて約 70°C に温めたのちに、濃度不明の過マンガン酸カリウム KMnO_4 水溶液をビュレットで滴下したところ、20.0 mL 加えたところで終点に達した。

- (1) 下線部①，②の操作で用いるのに、最も適したガラス器具の名称をそれぞれ答えよ。
- (2) KMnO_4 と $(\text{COOH})_2$ の反応を表す次の式の に数字を、() に化学式を入れよ。

$$\text{ア} \text{ } \text{MnO}_4^- + \text{イ} \text{ } (\text{COOH})_2 + \text{ウ} \text{ } \text{H}^+ \longrightarrow$$

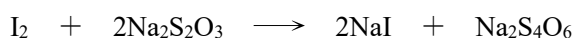
$$\text{エ} \text{ } \text{Mn}^{2+} + \text{オ} \text{ } \text{カ} (\text{ }) + 8\text{H}_2\text{O}$$
- (3) 下線部③の硫酸を加えずに KMnO_4 水溶液を滴下すると、どのようなことが起こるか、イオン反応式を使って説明せよ。
- (4) 下線部③の硫酸の代わりに塩酸を用いると、 KMnO_4 水溶液の濃度を正しく求めることはできない。その理由を説明せよ。
- (5) 下線部④で水溶液を温める理由を説明せよ。
- (6) KMnO_4 水溶液の濃度は何 mol/L か。

(2015年 大分大)

【2】次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

過酸化水素の濃度のわからないオキシドールがある。このオキシドール 5.00 mL をホールピペットを用いて正確にはかり取り、100 mL のメスフラスコに入れ、純水を加えて 100 mL にした。この希釈溶液 20.0 mL をホールピペットを用いて正確にはかり取り、三角フラスコに入れた。ここに、反応に十分な過剰量のヨウ化カリウム水溶液と硫酸を加えたところ、ヨウ素が生成し、溶液の色が無色から褐色に変化した。

0.100 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液をビュレットから滴下し、溶液の褐色が薄くなってから ^a 水溶液を加え、さらにチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下し、溶液の色が青色から ^b 色に変化したところで滴定を終了した。このとき終点までの滴下量は 18.0 mL であった。なお、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウム水溶液は次のように反応する。



- (1) 下線部について溶液の色が褐色を示す原因となるイオンをイオン式で記せ。
- (2) 文中の空欄 に適する指示薬の名称を記せ。
- (3) 文中の空欄 に適する語を記せ。
- (4) この溶液中における過酸化水素とヨウ化カリウムの反応を化学反応式で記せ。
- (5) チオ硫酸ナトリウムと反応したヨウ素の物質量を有効数字 3 桁で記せ。
- (6) この実験で用いたオキシドール中の過酸化水素のモル濃度を有効数字 3 桁で記せ。

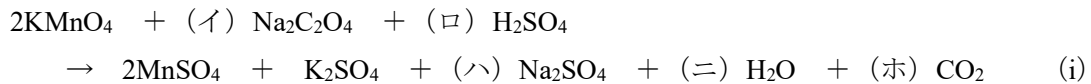
(2015 年 名城大)

【3】次の文章を読み、以下の問いに答えよ。ただし、原子量は O=16.0 とする。

水の汚れ具合を示す指標の一つに化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand, 略して COD) と呼ばれる量がある。COD 値は水 1 L 中の有機物を酸化剤を使って一定の条件下で酸化分解し、分解に要した酸化剤の量を酸素による酸化とみなしたときの酸素の質量に換算した値である。単位として mg/L で表す。

COD 測定では、硫酸で酸性にした試料水に過剰量の過マンガン酸カリウムを加え、試料水中の有機物をすべて酸化する。溶液中には未反応の過マンガン酸カリウムが残るので、これを分解するために過剰量のシュウ酸ナトリウムを添加する。このときシュウ酸ナトリウムが残るので、最後に過マンガン酸カリウムの溶液を少量ずつゆっくりと滴下しながら^(a)溶液が赤紫に着色するところまで加える。

過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムの反応は次のように表すことができる。



- (1) 反応式 (i) 中の (イ), (ロ), (ハ), (ニ), (ホ) に入るべき数字を記せ。
- (2) 反応式 (i) において還元剤として働いている物質がある。その物質の中で酸化数が変化している元素とその酸化数の変化を、例にならって記せ。

例： 元素 酸化数の変化
 N -3 → +2

- (3) 下線部 (a) で示した溶液の色の変化は、あるイオンが存在することによる。そのイオンをイオン式で記せ。
- (4) ある試料水の COD を測定するために試料水 100 mL を用意した。最初に $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ の過マンガン酸カリウムを加えて有機物をすべて酸化し、次にシュウ酸ナトリウムを $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 加えて反応させた。残ったシュウ酸ナトリウムを過マンガン酸カリウムを加えてすべて反応させたところ、過マンガン酸カリウムを $1.2 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 必要とした。この試料水 100 mL 中の有機物を酸化するのに要した過マンガン酸カリウムの物質量はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。
- (5) 別の試料水の COD を測定したところ、試料水 100 mL 中の有機物をすべて酸化するのに要した過マンガン酸カリウムの物質量は $4.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ であった。この試料水の COD 値はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。なお、酸化剤としての酸素の反応は次のように表すことができる。

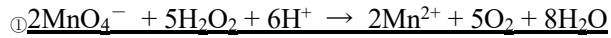


(2004 年 大阪府立大)

<演習問題>

【1】 次の文〔I〕,〔II〕を読んで, (1)～(5)に答えよ。

〔I〕 酸性溶液中で, 過酸化水素と過マンガン酸イオンは次のように反応する。



このとき, マンガンの酸化数は〔ア〕から〔イ〕に変化する。原子の酸化数は, 酸化されると〔ウ〕し, 還元されると〔エ〕する。

マンガンは, MnO_2 のように酸化数が〔オ〕になることもある。たとえば, MnO_4^- が Mn^{2+} と反応すると

〔カ〕

の反応式にしたがって MnO_2 が生成する。

〔II〕 酸化還元反応は電子の授受反応と考えることもできる。たとえば, 硝酸イオンによる硫化物イオンの酸化反応は $\text{S}^{2-} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$ と表されるが, この反応式が2つの電子授受反応からなっていると考えると, それらの反応式は

〔キ〕

〔ク〕

と表される。

- (1) 文中の〔ア〕～〔オ〕に適切な語句または数値を記入せよ。
- (2) 文中の〔カ〕に適切な反応式を記入せよ。
- (3) 文中の〔キ〕と〔ク〕に電子の授受を表す適切な反応式を記入せよ。
- (4) MnO_2 は, アルカリ性溶液中で Mn^{2+} イオンと過酸化水素が反応することによっても生成する。この反応を反応式で記せ。
- (5) 下線部①の反応を利用すると, 過マンガン酸イオンによって過酸化水素の量を測定することができる。オキシドールとよばれる市販の過酸化水素水 1.0g を 20mL の蒸留水でうすめ, 5.0mL の 9.0mol/L H_2SO_4 溶液を加えた。この溶液に 0.020mol/L KMnO_4 溶液を少量ずつ滴下したところ, 計 18.0mL で過マンガン酸イオンと過酸化水素が過不足なく反応して, ①の反応が完結した。
 - (a) ①の反応が完結したことを知る方法を簡潔に記せ。
 - (b) KMnO_4 溶液を一度に多量に加えると褐色の沈殿が生成することがある。この沈殿の名称を記入せよ。
 - (c) このオキシドールに含まれる過酸化水素の質量パーセント濃度を有効数字2桁で求めよ。

(2005年 京大)

◆第3回 電池◆

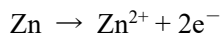
【電池】

化学反応によって生じるエネルギーを、電気エネルギーとして取り出す装置。

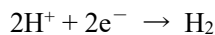
■ボルタ電池■ (+) Cu | H₂SO₄(aq) | Zn(-) (1800年 実用的ではない)

亜鉛板 Zn と銅板 Cu とを希硫酸 H₂SO₄ 溶液中に入れ、導線でつなぐと、電流が銅板から亜鉛板に流れる。その理由を考えてみよう。

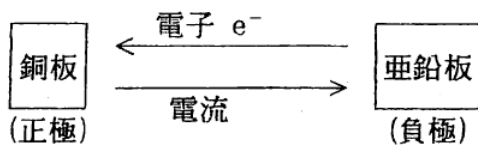
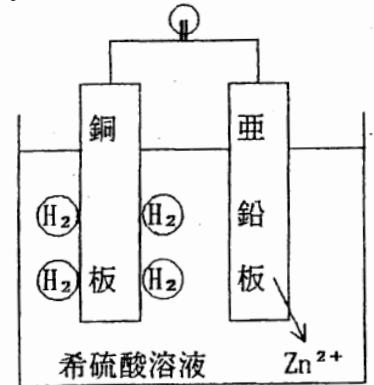
- (1) イオン化傾向は Zn > (H₂) > Cu なので、Zn が Zn²⁺ となって希硫酸中に溶け出す。このとき電子 e⁻ は亜鉛板に残る。(e⁻ は溶液中に溶け出さない。)



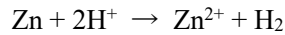
- (2) 亜鉛板に残った e⁻ は導線を通って銅板に移動し、銅板の表面で溶液中の H⁺ と結びついて H₂ となる。(亜鉛板から来た e⁻ は銅板上で消費される。) 銅板そのものは変化しない。



- (3) 電子が移動すると電流がその逆方向に流れるので、銅板が正極、亜鉛板が負極になる。



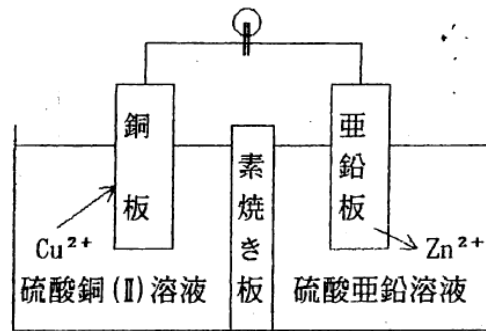
ボルタ電池の反応をまとめると、



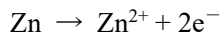
- (4) ボルタの電池は、はじめは電流が流れるがすぐに流れなくなってしまふ。これは、銅板の表面に H₂ が付着して膜となり、電流が流れにくくなるとともに、H₂ が逆に H⁺ にもどる反応が起こるためである。この現象を電池の分極という。
- (5) 電池の分極を防ぐために、希硫酸溶液中に酸化剤(過酸化水素水 H₂O₂ や二クロム酸カリウム K₂Cr₂O₇ など)を加える。そうすると、生成した H₂ が H₂O に酸化され、電流が連続して流れるようになる。このように、分極を防ぐために加える酸化剤を減極剤という。

■ダニエル電池■ (+) Cu | CuSO₄(aq) // ZnSO₄(aq) | Zn(-) (1836年)

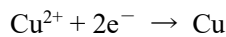
中央を素焼き板で区切った容器の一方に硫酸銅(II)溶液, 他方に硫酸亜鉛溶液を入れる。硫酸銅(II)溶液中に銅板を入れ, 硫酸亜鉛溶液中に亜鉛板を入れて, 両極板を導線でつなぐ。



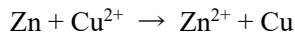
(1) イオン化傾向により, 亜鉛板からは Zn が溶液中に溶け出す。



(2) 亜鉛板に残った電子は, 銅板に移動して溶液中の Cu²⁺と結びつき, Cu として銅板上に析出する。(亜鉛板からきた e⁻は銅板上で消費される。)



(3) 電流が銅板から亜鉛板に流れるので, 銅板は正極, 亜鉛板は負極になる。ダニエル電池では分極が起こらない。ダニエル電池の反応をまとめると,



硫酸銅(II)溶液を濃くすると, 長時間電流が流れる。

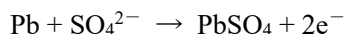
(4) 素焼き板は微細な孔をもっており, ZnSO₄(aq)と CuSO₄(aq)の拡散による混合を防いでいる。(両液を混合してしまうと, 亜鉛板上でのみの反応となってしまうため。)しかし, ほんの少しのイオンの通過はできるため, 電荷のバランスを保つように, Zn²⁺が CuSO₄aq 側へ, SO₄²⁻が ZnSO₄(aq)側へ移動する。これにより, 外部回路では電子の移動により ZnSO₄(aq)から CuSO₄(aq)の方向へ電流が流れることができる。

cf. 塩橋 : U字管に KCl や KNO₃ などの塩の濃厚水溶液を満たし, これをゼラチンや寒天などで固めたもの

■鉛蓄電池 ■ (+) PbO₂ | H₂SO₄(aq) | Pb(-) (1859年 自動車のバッテリーなどに使用)

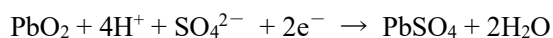
鉛板 Pb(灰色)と二酸化鉛板 PbO₂(褐色)を希硫酸溶液中に浸し、導線でつないだ電池を鉛蓄電池という。

- (1) 鉛板は溶液中の硫酸イオン SO₄²⁻と反応して硫酸鉛(Ⅱ)PbSO₄になる。(電子 e⁻を放出する。)



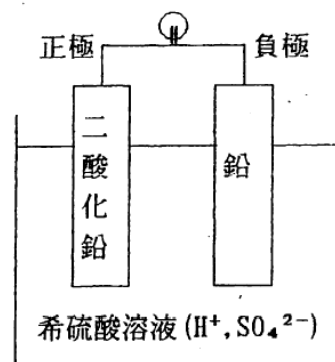
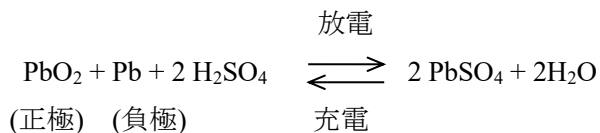
このとき放出した電子は導線を通して二酸化鉛に移動する。

- (2) 二酸化鉛板は溶液中の水素イオン H⁺や硫酸イオン SO₄²⁻、さらに鉛板から来た電子 e⁻と反応して硫酸鉛(Ⅱ) PbSO₄になる。(電子 e⁻を受け取る。)



- (3) 電子 e⁻が鉛板から二酸化鉛板に移動するので、電流が二酸化鉛板から鉛板に流れることになる。よって、二酸化鉛 PbO₂が正極、鉛 Pb が負極になる。鉛蓄電池は分極が起こらない。

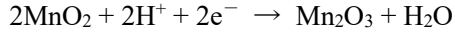
- (4) ボルタ電池や乾電池のように、起電力の回復しない使い捨ての電池を一次電池という。充電により繰り返し使用できる電池を二次電池または蓄電池という。鉛蓄電池は二次電池に分類され、充電可能である。充電のときの反応は、放電のときとは逆の反応になる。このとき、外部電源の正極を鉛蓄電池の正極に、負極を負極に接続する。放電、充電のときの反応をまとめると、



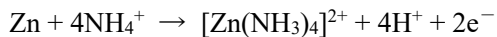
■ マンガン乾電池 ■ (+)MnO₂ , C | ZnCl₂(aq), NH₄Cl(aq) | Zn(-)

負極は亜鉛，正極は黒鉛 C で，正極付近には酸化剤として酸化マンガン(IV)MnO₂ が用いられる。

(1) 正極では MnO₂ が Mn₂O₃ に還元される反応である。

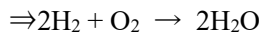
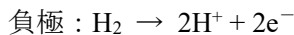
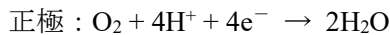


(2) 負極では Zn の単体が Zn²⁺に酸化される反応であり，起電力を大きくするために，アンミン錯イオンの生成反応が利用されている。また，放電によって生じた Zn²⁺がそのまま電池内部にたまると，Zn²⁺ + 2e⁻ → Zn が起こり，起電力が低下するが，アンミン錯イオンの生成により，この反応が起こりにくくなっている。



■ 酸素・水素燃料電池（リン酸型） ■ (+)O₂ , Pt | H₃PO₄(aq) | Pt, H₂(-)

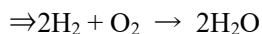
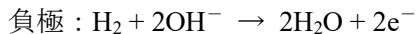
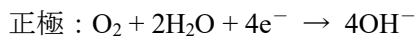
水素の燃焼にともなうエネルギーを電気エネルギーに変換するものである。



※正極の電極反応が 1 回起こる間に負極の電極反応は 2 回起こる。

■ 酸素・水素燃料電池（水酸化カリウム型） ■ (+)O₂ , Pt | KOH(aq) | Pt, H₂(-)

水素の燃焼にともなうエネルギーを電気エネルギーに変換するものである。



※正極の電極反応が 1 回起こる間に負極の電極反応は 2 回起こる。

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第3回 予習問題>

【1】次の文章を読んで、設問（1）～（5）に答えよ。

ダニエル電池は、

(一) $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 \text{ aq} | \text{CuSO}_4 \text{ aq} | \text{Cu} (+)$ で表され、亜鉛板と硫酸亜鉛 ZnSO_4 水溶液からなる部分と、銅板と硫酸銅(II) CuSO_4 水溶液からなる部分とが、素焼き板などで区分されて構成されている。

一般に電池は、金属板を電解質の水溶液に浸した二つのユニットAとBを、右の図に示すように塩橋で接続して作ることができる。

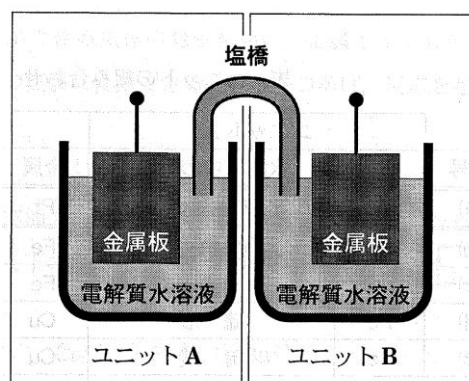


図 ユニットの組み合わせた電池

塩橋は、塩化カリウム KCl など塩の水溶液を

寒天などで固めて入れた管であり、溶液どうしを電氣的に接続する役目をはたす。このような電池を使って、金属のイオンになりやすさを知ることができる。2種類の金属板を用いた電池では、一般にイオン化しやすい金属からなるユニットが負極となる。

- (1) ダニエル電池が放電しているときの反応をイオン反応式で記せ。
- (2) ダニエル電池が 965 C 放電したとき、Zn 板の質量は何 g 変化するか。
増加には+，減少には-の符号をつけ，有効数字2桁で求めよ。
- (3) 下の表中に記号 (a) で表した組み合わせからなる電池は，電流がユニット B からユニット A に向かって流れる。電池が放電しているとき，ユニット B の金属板表面で観察される現象を，句読点を含めて 25 字以内で記せ。
- (4) 下の表中に記号 (b) ～ (f) で表した組み合わせの中には，どちらかのユニットが不適切であるため，電流を継続的に取り出すことができないものが含まれている。該当するものを一つ選び，その記号と不適切である理由を簡単に記せ。

(5) ユニット A としてヨウ化カリウム KI 水溶液と白金板, ユニット B として過マンガン酸カリウム KMnO_4 , 硫酸酸性水溶液と白金板からなる, 次の表中に記号 (g) で示した組み合わせの電池を放電させた。このとき負極および正極で起こる反応を, 電子 e^- を使ったイオン反応式で記せ。

表 ユニットの組み合わせ

| 記号 | ユニット A | | ユニット B | |
|-----|--------|-----------|--------|---------------------|
| | 金属 | 水溶液中の溶質 | 金属 | 水溶液中の溶質 |
| (a) | Al | 硫酸アルミニウム | Pt | 硫酸 |
| (b) | Al | 硫酸アンモニウム | Fe | 硫酸鉄(II) |
| (c) | Al | エタノール | Fe | 硫酸鉄(II) |
| (d) | Fe | 硫酸 | Cu | 硫酸銅(II) |
| (e) | Fe | 硫酸 | Cu | 硫酸 |
| (f) | Pt | ベンゼンスルホン酸 | Fe | 硫酸鉄(II) |
| (g) | Pt | KI | Pt | KMnO_4 と硫酸 |

(2012 年 名古屋大)

【2】次の文中の空欄□□に適切な語句を入れ、下の各問いに答えよ。

鉛蓄電池は、□ア□を負極、□イ□を正極として、密度約 1.2 g/cm^3 の希硫酸に浸したもので、その起電力は約□ウ□ボルトである。この電池を放電すると、負極では□エ□反応、正極では□オ□反応が起こり、両極にはともに□カ□という物質が付着するとともに、電解液の密度は□キ□する。

また、ある程度放電したのちに、鉛蓄電池の正極および負極に、それぞれ別の直流電源の□ク□極および□ケ□極を接続して電流を通じると、逆反応が起こってもとの状態に戻ることができる。この操作を□コ□という。

(1) 放電時の負極、正極で起こる変化を、それぞれ電子 e^- を用いた反応式で示せ。

(2) 希硫酸（密度 1.20 g/cm^3 、30%）1.0 L を電解液とする鉛蓄電池を放電させて、 $3.86 \times 10^4 \text{ C}$ の電気量を取り出した。答えの数値は小数第1位まで求めよ。

(a) 負極と正極では、それぞれ何 g ずつの質量の増加、減少がみられるか。

(b) 放電後の希硫酸の質量パーセント濃度を求めよ。

(摂南大)

【3】

電気分解の逆の現象を利用して、化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる装置の総称を電池とよぶ。特に、水素 H_2 の酸化反応と酸素 O_2 の還元反応から生じるエネルギーを、電気エネルギーとして取り出す装置は ① 電池とよばれ、環境・エネルギー問題の観点から世界的な注目を集めている。

- (1) ① に最も適した語句を記せ。
- (2) 装置①の電解質としてリン酸水溶液を用いた場合の電池の構成(電池式)を記せ。
- (3) リン酸水溶液を電解質とした装置①の正極および負極で起こる反応を、電子を含むイオン反応式で記せ。
- (4) 装置①の正極において、 1013 hPa 、 25°C で 25.0 L の O_2 が完全に還元されるときに流れる電気量[C]を有効数字3桁で答えよ。ただし、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、標準状態における理想気体の体積は 22.4 L/mol とする。
- (5) 装置①では H_2 の燃焼熱の80%が電気エネルギーに変換されるとする。負極において 1 mol の H_2 を酸化して消費電力 10 J/s の携帯機器を稼動する場合、何時間使用できるか。有効数字3桁で答えよ。ただし、 1 mol の H_2 が燃焼して 1 mol の液体の H_2O が生成する熱量は 286 kJ とする。

(2006年 富山大)

<演習問題>

【1】次の文(a), (b)を読んで, (1) ~ (5) に答えよ。ただし, Li の原子量を 6.94 とする。

(a) 炭素の単体の一つである黒鉛では, 図1に示すように炭素原子は他の3個の炭素原子と 結合して, 巨大な平面状網目構造をつくる。平面網目間(層間)は弱い により結合している。そのため, 黒鉛の層間距離は容易に変化するので, 多くの原子, 分子を挿入させたり, 脱離させたりすることができる。この現象を利用しているのがリチウム二次電池である。

リチウム二次電池では適当な有機溶媒中で正極からリチウムイオンが脱離し, 負極の黒鉛の層間にリチウムイオンが取り込まれることにより充電反応が生じる。この負極の充電反応を考えてみる。いま, 炭素 n [mol] に対して, リチウムイオン 1mol が黒鉛中に取り込まれ, LiC_n という化合物ができたとする。この反応式を電子 e^- を含んだ式で表すと, となる。黒鉛の層間にリチウムがもっとも多く取り込まれた場合, リチウムは, 黒鉛のすべての平面状網目構造に対して図2の配置をとり, 黒鉛の層間では1層である。

したがって, このときの n は となる。

- (1) ~ にそれぞれ適切な語句, 化学式, 数値を入れよ。
- (2) 下線部①の LiC_n を大気中に出すと, 大気中の水分と反応して分解し, 黒鉛層内からリチウムイオンを放出する。このときの反応式を記せ。ただし, LiC_n は金属リチウムと似た性質を示すことが知られている。

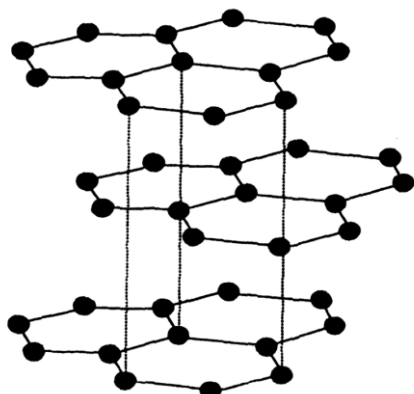


図1

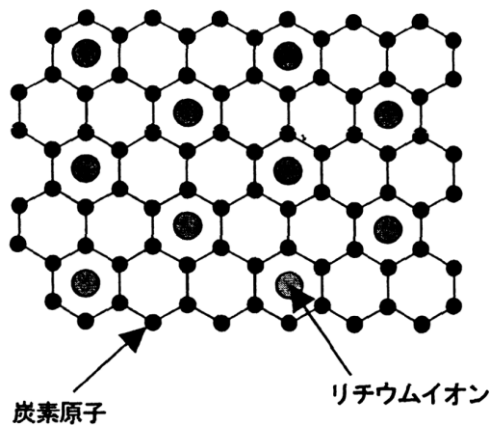


図2

(b) 次に図3に示すように配線し、リチウム二次電池を用いて鉛蓄電池を充電してみよう。鉛蓄電池を使用する放電反応の逆向きの反応が充電反応であるので、電極Ⅰの充電反応を電子 e^- を含んだ式で表すと、

であり、また、同様に電極Ⅱの充電反応は、

となる。このとき、リチウム二次電池の負極の質量

は2.30g減少した。この質量変化から計算すると、リチウム二次電池から鉛蓄電池に流れた電子の物質量はmolである。したがって、理論的には電極Ⅰの質量減少はgとなる。しかしながら、実際には電極Ⅰの質量減少は9.80gであった。

(3) とにそれぞれ適切な化学式を入れよ。

(4) とにそれぞれ適切な数値を有効数字3けたで入れよ。

(5) リチウム二次電池が放電したエネルギーの何パーセントが鉛蓄電池の充電に利用されたか。有効数字3けたで求めよ。

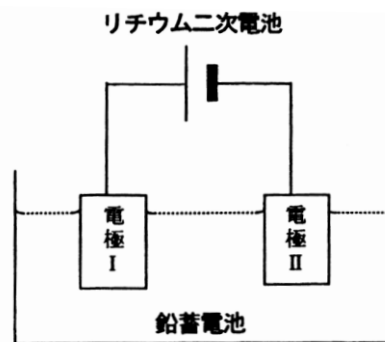


図3

(2006年 京都大)

◆第4回 電気分解◆

【電気分解】

電解質の水溶液に2本の電極を入れ、外から直流の電気を流すと、溶液中の物質または電極が反応する。このように、外部から電圧をかけて化学反応(酸化還元反応)を起こすことを電気分解という。電気分解では、外部電源(電池)の正極につないだ電極を陽極、負極につないだ電極を陰極という。

■陽極での反応■

陽極では、電源の正極へ向かって電子が吸い取られ、極板は正に帯電しているため、溶液中の陰イオンが引き寄せられ、電子を奪われる酸化反応がおこる。

☆ 陰イオンの安定性が小さく酸化されやすいものほど電子を放出しやすい。

[陰イオンの安定性] $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

昇 龍 の 水 は 遠 州 洋 にあり

(1) 陽極にイオン化傾向がAg以上の金属を用いた場合

陽極からは電源へ向かって強力で電子が奪われていくので、極板の金属自身が酸化されて陽イオンとなり、溶け出す反応(極板の溶解)がおこる。



なお、電解液中の陰イオンが酸化される反応はおこらない。

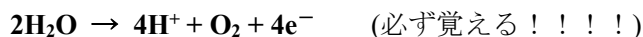
(2) ハロゲン化物イオン (Cl^- , Br^- , I^-) が存在する溶液を電気分解すると、陽極にそれぞれの単体(Cl_2 , Br_2 , I_2)が生成する。

また、溶液中の硝酸イオンや硫酸イオン等は、普通の電気分解では変化しない。

(3) 溶液が強塩基の場合は、下の式の両辺に 4OH^- を足す。



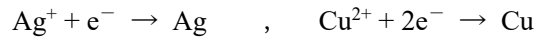
(4) それ以外の場合、水分子が分解し、酸素が発生する。



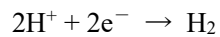
■陰極での反応■

陰極へは電源の負極から電子が流れ込み、極板は負に帯電しているため、溶液中の陽イオンが引き寄せられ、電子を受け取る還元反応がおこる。このとき、最も還元されやすい陽イオン、つまり、イオン化傾向の小さい金属イオンから電解が行われると考えてよい。

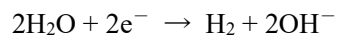
- (1) 水素よりイオン化傾向が小さい金属(Ag^+ , Cu^{2+})が析出



- (2) 水素よりイオン化傾向が小さい金属がなく、溶液が強酸性の場合、水素イオンが反応する。



- (3) それ以外の場合、上の式の両辺に 2OH^- を足す。

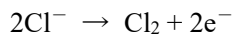


<例>

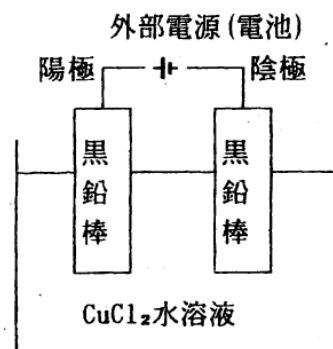
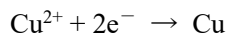
【1】塩化銅(II) CuCl_2 水溶液の電気分解 (電極は黒鉛棒 C)

溶液中には CuCl_2 が電離して Cu^{2+} と Cl^- が溶けており、さらに水が存在する。

<陽極での変化>



<陰極での変化>



◎ CuCl_2 水溶液を電気分解していくと、溶液中の Cu^{2+} や Cl^- が減少していく。

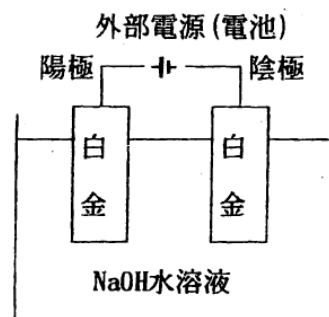
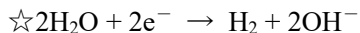
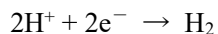
【2】水酸化ナトリウム NaOH 水溶液の電気分解 (電極は白金 Pt)

溶液中には NaOH が電離して Na^+ と OH^- が溶けており、さらに水 H_2O が存在する。

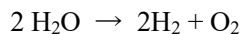
<陽極での変化>



<陰極での変化>



◎ 陽極と陰極の反応をたすと、



となり、結局、 NaOH 水溶液の電気分解は、 H_2O の電気分解と同じ結果になる。

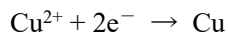
【3】硫酸銅(II) CuSO_4 水溶液の電気分解 (電極は白金)

溶液中には、 CuSO_4 が電離して Cu^{2+} と SO_4^{2-} が溶けている。

<陽極での変化>



<陰極での反応>



となり、陽極側では、 H^+ の濃度が大きくなり、溶液は酸性となる。

■陽イオン交換膜法■

水酸化ナトリウム NaOH の製造は現在、右図のようなイオン交換膜法で行われている。

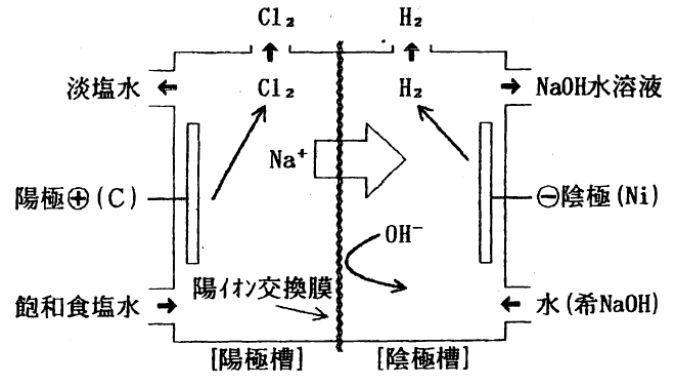
容器を陽イオン交換膜(陽イオンのみ通過できる膜)で区切り、一方に飽和食塩水を入れ、他方に水を入れる(実際には水に少し NaOH を溶かしている)。飽和食塩水を入れた方を陽極とし、水を入れた方を陰極として

電気分解する。陽極槽に飽和食塩水を加えていくと、 Cl^- は Cl_2 となって発生するが、残された Na^+ は増加し、陽イオン交換膜を通過して陰極槽にも移動する。陰極槽に水を加えていくと、 H_2O は分解して H_2 が発生し、 OH^- が生成する。 OH^- は陽イオン交換膜を通過できないので、陰極槽にたまっていくことになる。

結局、陰極槽には NaOH が増加していき、これを取り出して濃縮し、NaOH(固)をつくる。陽極槽では薄くなった食塩水を取り出し、飽和食塩水を加えて、電気分解を続けることになる。イオン交換膜法では、NaOH のほかに、 H_2 や Cl_2 も得られ、利用されている。

<陽極での変化> $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

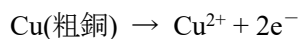
<陰極での変化> $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$



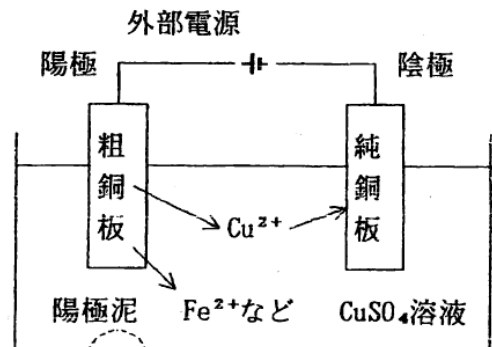
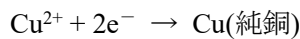
■銅の電解製錬■

不純物を含んだ銅(粗銅)を陽極に、純粋な銅を陰極にして、硫酸銅(II)水溶液を電気分解すると、陽極の Cu が溶け出し、陰極に析出する。陰極はもともと純粋な銅を用いているので、粗銅を精錬して純粋な銅を作り出すことになる。

<陽極での変化>



<陰極での変化>

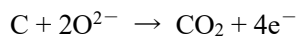


粗銅中の不純物で、銅よりイオン化傾向の大きい金属(Zn, Fe, Ni など)は、溶液中に溶けて、イオンのまま残っている。銅よりイオン化傾向の小さい金属(Ag, Au など)は、陽イオンにならないで、陽極板(粗銅板)の下に沈殿する。これを陽極泥といい、銀や金などの貴金属が回収される。

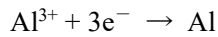
■融解塩電解■

イオン化傾向の大きい金属(K, Ca, Na, Mg, Al など)は、炭素 C で還元することができず、そのイオンを含む水溶液を電気分解しても、水素が発生するだけで、金属の単体は析出しない。そこで、これらのイオンを含む無水塩を高温で融解させると、イオンが動ける状態となり、電気分解を行うことができる。このような電解を融解塩電解という。アルミニウムは、酸化アルミニウム Al_2O_3 を融解し、炭素 C 電極を用いて電気分解すると、陰極に析出する。 Al_2O_3 の融点は 2054°C と高いので、氷晶石 Na_3AlF_6 を加えて融点を下げて(凝固点降下)、 977°C 付近で電気分解を行っている。

<陽極での変化>



<陰極での変化>



■電気分解の量的関係■

ファラデーの法則：流れた電気量と発生する気体の体積，または析出する固体の質量との関係。

- ① 陽極や陰極で発生，または析出する物質の量は流れた電気量に比例する。
- ② 電子 e^- が 1mol 流れると， $9.65 \times 10^4 \text{C}$ (クーロン) の電気が流れる。
- ③ ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$ とする。
- ④ 電気量(C) = 電流(A) × 時間(s)である。 $Q = It$

○電気分解の量的計算の基本

- ① 電解槽に流れた電気量 [C] を，電流の強さ [A] と通電時間 [s] の積から求める。
- ② ①で求めた電気量を，ファラデー定数 $F = 96500 \text{C/mol}$ で割って，電解反応に関係した電子の物質量を求める。
- ③ 各電極での反応式を書き，目的物質と電子 e^- の係数比から，目的物質の生成量を求める。

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

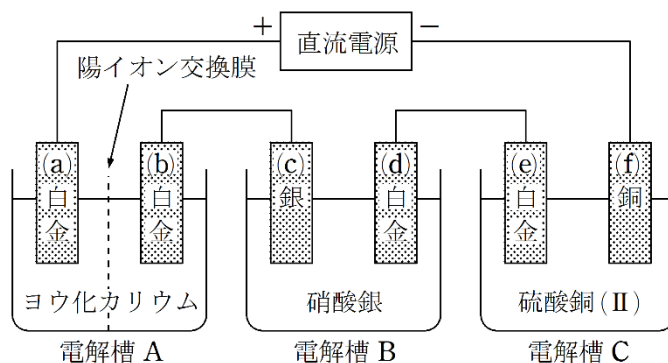
<第4回 予習問題>

【1】

下図に示すように電解槽 A～C にそれぞれ異なる水溶液 200 mL と電極(a)～(f)を入れ、実験 1 および実験 2 を行った。電解槽 A には隔膜として陽イオン交換膜を取りつけてあり、その両側の溶液の体積はそれぞれ 100 mL である。ただし、電気分解により水溶液の体積は変化しないものとする。

【実験 1】電解槽 A～C を直列につなぎ、0.500 A の電流を 1930 秒間流して電気分解を行った。

【実験 2】実験 1 の後に電解槽 C の銅(II)イオン濃度を求めるためにヨウ素滴定を行った。電気分解後に、電解槽 C から水溶液 10.0 mL を取り出し、弱酸性下でヨウ化カリウムを加えると、式(1)の反応によりすべての Cu^{2+} が CuI として沈殿し、 I_2 が遊離した。この遊離した I_2 を 0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、式(2)の反応が起こり、10.0 mL で終点となった。



- 問1 実験1において電極(a)～(f)で起こる反応を、それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で書け。
- 問2 電気分解後の電解槽 A について、 25°C における陰極側の水溶液の pH を、小数第1位まで求めよ。 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。
- 問3 電気分解により発生した気体の体積が最も大きかった電極はどれか。(a)～(f)から選び記号で答えよ。また、その体積は 27°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ で何 L か。有効数字2桁で答えよ。ただし、発生する気体は水に溶けないものとする。
 $R=8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。
- 問4 電気分解後に、最も質量が増えた電極はどれか。(a)～(f)から選び記号で答えよ。また、その増加した質量は何 g か。有効数字2桁で答えよ。 $\text{Cu}=63.5$ 、 $\text{Ag}=108$ 、 $\text{Pt}=195$ とする。
- 問5 実験2の結果から電気分解前の電解槽 C で用いた水溶液中の銅(II)イオン濃度は何 mol/L であったか。有効数字2桁で答えよ。

(2015年 千葉大)

【2】次の記述を読み、下記の問いに答えよ。電流の効率は100%とし、必要ならば、ファラデー定数 $F=96500 \text{ C/mol}$ ，原子量：Ni=59.0，Cu=64.0，Ag=108 を用いよ。

硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液に、粗銅を 極，純銅を 極として電気分解を行うと、銅の電解精錬ができる。今、濃度 0.700 mol/L の硫酸銅(II)水溶液 5.00 L を用い、ニッケル、銀、および金のみを不純物として含む粗銅を 極とし 9.65 A の電流を流したところ、 230.4 g の銅が 極に析出し、硫酸銅(II)水溶液の濃度は 0.680 mol/L に減少した。この電気分解において、銀と金は陽極泥として沈殿し、その質量は 0.100 g であった。また、粗銅中のニッケルは二価のイオンとして溶出した。

問1 空欄 ， に適当な語句を記せ。

問2 上の電気分解について、次の(a)～(d)に答えよ。ただし、電解液の体積は変化しないものとする。

- (a) 電流を流した時間[h]を整数値で求めよ。
- (b) 粗銅から溶出したニッケルと銅の物質量を、それぞれ求めよ。
- (c) 粗銅の質量は何g減少するか、有効数字3桁で求めよ。
- (d) 粗銅の純度[%]を整数値で求めよ。

(2014年 明治薬科大)

【3】次の文を読んで、(1)～(5)に答えよ。ただし、Ptの原子量を195とし、すべての気体は理想気体であり、気体定数は、 $8.20 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。

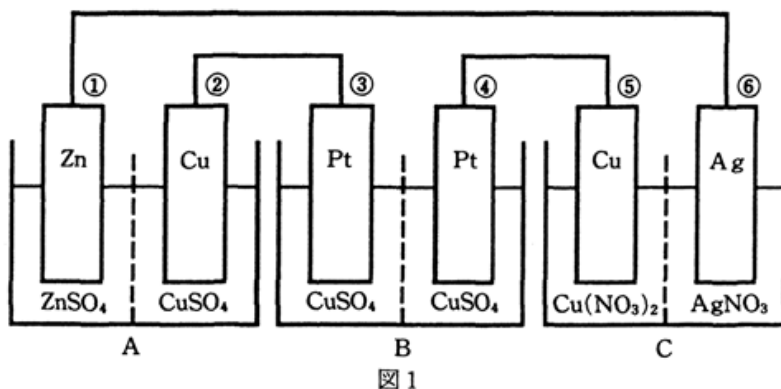
試験管に取った硝酸銀水溶液に銅板を浸し、しばらく放置すると銀が銅板に析出するとともに、溶液の色は[ア]から[イ]になる。このことから、水溶液中では、銅のほうが銀より陽イオンになりやすく、[ウ]されやすいことがわかる。

金属元素の単体が水または水溶液中で陽イオンとなる性質の強さを、その金属の[エ]という。金属の単体が陽イオンになるとき、[オ]を他の物質に与えるので[エ]の大きい金属ほど[ウ]されやすい。

2種類の金属を電解質水溶液に浸して導線でつなぐと、[エ]の大きなほうの金属が[カ]極となり、[エ]の小さなほうの金属が[キ]極となって、電流が流れる。図1のように、中央を素焼きの板で仕切った同じ大きさの容器A、B、Cを用意し、それぞれ次のような水溶液を満たし、金属板を浸した。

- 1) 容器Aの片側には硫酸亜鉛水溶液を、もう一方の側には硫酸銅(II)水溶液を入れ、亜鉛板①および銅板②をそれぞれ浸す。
- 2) 容器Bの両側に硫酸銅(II)水溶液を入れ、白金板③、④をそれぞれ浸す。
- 3) 容器Cの片側には硝酸銅(II)水溶液を、もう一方の側には硝酸銀水溶液を入れ、銅板⑤および銀板⑥をそれぞれ浸す。

これらの金属板のうち②と③、④と⑤、⑥と①とを導線で結ぶと回路に電流が流れ、質量の変化する金属板や表面から気体の発生する金属板があった。



- (1) [ア]～[キ]に適切な語句を入れよ。
- (2) 金属板②と③を結ぶ導線に流れる電流の方向は、②→③あるいは③→②のいずれであるかを記せ。
- (3) 金属板①、④および⑥で進行する化学反応をイオン反応式で記せ。
- (4) 気体の発生する金属板の番号を記せ。
- (5) 発生した気体を水の入ったビュレットに捕集し、温度 25°C 、圧力 1 atm の下で体積を測定したところ 260 cm^3 であった。発生した気体は水に溶解せず、捕集した気体中には水蒸気が飽和しているものと仮定する。
 - (a) 発生した気体は何 mol か。有効数字3けたで答えよ。ただし、温度 25°C における飽和水蒸気圧は 23.8 mmHg とする。
 - (b) 金属板①、③および⑥の質量変化は何 g か。増減を含めて有効数字3けたで答えよ。

(1999年 京都大)

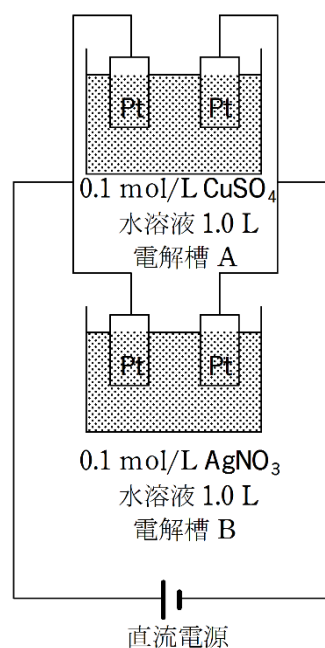
<演習問題>

【1】

右の図のような電解槽 A と電解槽 B とを並列に接続した装置を用いて、電気分解する実験を行った。この実験では直流電源(電池)から 2.5 A の一定電流を 5 時間 21 分 40 秒間流した。電気分解終了後、電解槽 A の陰極質量は 6.35 g だけ増加していた。

電解槽 A および電解槽 B についての次の①～⑤の記述のうちから、誤りを含むものを一つ選べ。ただし、原子量は $\text{Cu}=63.5$, $\text{Ag}=108$, ファラデー定数 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

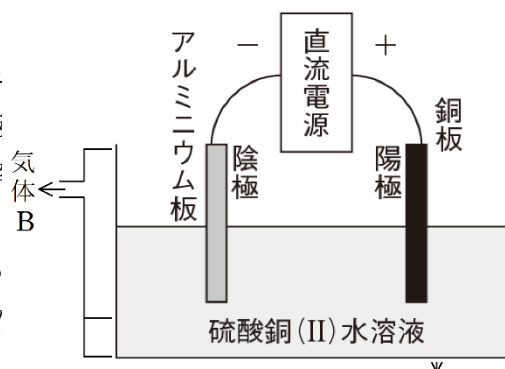
- ① 電気分解中には、直流電源(電池)の正極で還元反応が進行し、電解槽 A の陽極では酸化反応が進行した。
- ② この電気分解実験において、直流電源が放電した電子の物質量は 0.50 mol である。
- ③ 電気分解後、電解槽 B の陰極質量は 32.4 g だけ増加する。
- ④ 電気分解後、電解槽 A の電解液にフェノールフタレイン溶液を加えても溶液の色は変化しなかったが、電解槽 B の電解液にメチルオレンジ溶液を加えると溶液の色が赤色に変化した。
- ⑤ 電気分解反応によって発生する気体の同温同圧における体積比は、電解槽 A : 電解槽 B = 1 : 3 である。



(2007 年 自治医科大)

【2】

大学の実習で右図のような装置を組み、アルミニウムに銅めっきを施す実験を行った。陽極に銅板、陰極アルミニウム板を用いて、直流電源により電気分解を行った。反応終了後、質量を測定したところ、アルミニウム板の質量増加は 0.90 g であった。めっき面積 $5.0 \times 10^2\text{ cm}^2$ に均一になされたため、銅めっきの厚さは【ア】 cm であった。



問1【ア】に入る数字で最も近いものを選び。ただし、めっきされた銅の結晶構造は、

一辺の長さ $3.6 \times 10^{-8}\text{ cm}$ の面心立方格子とする。 $N_A = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$, $\text{Cu} = 63.5$

- ① 2×10^{-6} ② 4×10^{-6} ③ 2×10^{-5} ④ 4×10^{-5} ⑤ 2×10^{-4}
 ⑥ 4×10^{-4} ⑦ 2×10^{-3} ⑧ 4×10^{-3} ⑨ 2×10^{-2} ⑩ 4×10^{-2}

しかし、ある実習グループでは図を見間違えて、電極の向きを逆にしまい、陽極にアルミニウム板、陰極に銅板を用いて実験を行っていた。終了後、アルミニウム板の質量は 0.57 g 低下しており、銅板の質量は【イ】 g 増加していた。

問2【イ】に入る数字で最も近いものを以下から選べ。 $\text{Al} = 27.0$

- ① 0.06 ② 0.1 ③ 0.2 ④ 0.4 ⑤ 0.6
 ⑥ 1.0 ⑦ 2.0 ⑧ 4.0 ⑨ 6.0 ⑩ 10

(2016年 星薬科大)

【3】次の文を読んで、(1)～(7)に答えよ。

イオン交換膜を用いた電気透析(電気分解)法は、海水の淡水化や製塩などに広く利用されている。これは、陽イオン交換膜が陽イオンのみを、陰イオン交換膜が陰イオンのみを透過することを利用して、この方法の原理を理解するために、図1に示す電解槽を用いて、実験A、Bを行った。電解槽は2枚の陽イオン交換膜と1枚の陰イオン交換膜で

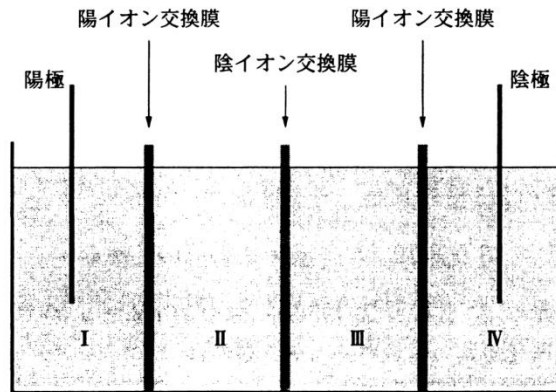


図 1

4室に仕切り、I室に炭素電極(陽極)、IV室に鉄電極(陰極)を装着した。

実験A 4つの室に0.10mol/L塩化ナトリウム水溶液をそれぞれ2.0Lずつ入れ、一定の電流を通すと、陽極から気体アが、陰極から気体イが発生し、I室とIV室のpHが変化した。I室のpH変化は、このとき発生した気体の一部が、反応式ウに従って水と反応したことによるものである。5.0時間通電後、IV室で発生した気体の全体積は、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 20°C で、1.2Lであった。また、塩化ナトリウム濃度は、II室で(a)mol/L、III室で(b)mol/Lになった。ただし、IV室で発生した気体は塩化ナトリウム溶液には溶けないものとする。

実験B I室とIV室に0.10mol/L塩化ナトリウム水溶液を2.0Lずつ、II室とIII室に0.10mol/L酢酸ナトリウム水溶液を2.0Lずつ入れた。酢酸ナトリウム水溶液はアルカリ性を示す。これは①酢酸ナトリウムの電離で生じた②酢酸イオンの一部が水と反応して、水酸化物イオンを生じるためである。実験Aと同電流値で同時間通電を行った後、各室の溶液のpHを測定すると、その値は次の大小関係を示した。

I室 エ II室 , II室 オ III室 , III室 カ IV室

- (1) 文中の ~ に適切な化学式, あるいは反応式を記入せよ。
- (2) 実験 A, B の電気透析に用いた電流は何アンペアか。数値を有効数字 2 けたで答えよ。
- (3) 文中の と に適切な数値を小数点以下 2 けたで記入せよ。ただし, 水素イオンと水酸化物イオンの膜透過量は無視できるものとする。また, 各室の溶液の体積は変化しないものとする。
- (4) 文中の下線部①と②を化学反応式で記せ。
- (5) 濃度 0.10mol/L の酢酸ナトリウム水溶液の pH を, 酢酸の電離定数 $K_a(\text{mol/L})$ と水のイオン積 $K_w((\text{mol/L})^2)$ を用いた式で記せ。ただし, 酢酸の濃度は十分小さく, 酢酸イオンの濃度は 0.10mol/L と等しいとしてよい。
- (6) 文中の ~ に大小関係を示す記号 $<$, $>$, $=$ のいずれかを記入せよ。
- (7) 実験 B で, 電解後の II 室と III 室の pH の差の絶対値を有効数字 2 けたで答えよ。ただし, 水素イオンと水酸化物イオンの膜透過量は無視できるものとする。必要ならば $\log_{10} 3 = 0.48$ を用いよ。

(2003 年 京都大)

◆第5回 酸・塩基①◆

■酸と塩基■

○酸・塩基の価数

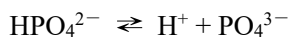
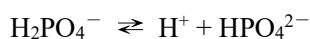
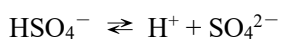
酸の価数 : 酸 1 分子が出しうる水素イオン H^+ の数

塩基の価数 : 塩基 1 化学式が出しうる水酸化物イオン OH^- の数または受けとることができる水素イオン H^+ の数

| 酸 | | 塩基 | |
|-------|---|--------|---|
| 1 価の酸 | HCl, HNO ₃ , CH ₃ COOH | 1 価の塩基 | KOH, NaOH, NH ₃ |
| 2 価の酸 | H ₂ SO ₄ , (COOH) ₂ , H ₂ S | 2 価の塩基 | Ca(OH) ₂ , Ba(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ * |
| 3 価の酸 | H ₃ PO ₄ | 3 価の塩基 | Fe(OH) ₃ *, Al(OH) ₃ * |

※酸・塩基の価数と強弱は無関係。*印は水に不溶。

○多段階電離



○酸・塩基の強弱

水溶液中の H^+ の濃度が大きいほど、酸性は強く、 OH^- の濃度が大きいほど (H^+ の濃度が小さいほど) 塩基性は強い。

電離平衡 : 溶液中の分子やイオンの間で成立する平衡状態

電離度 : 溶液中で溶質が電離する割合

酸・塩基は電解質であり、溶液中で電離して H^+ , OH^- を生じる。しかし、すべてが電離するわけではない。そこで、

$$\text{電離度 } \alpha = \frac{\text{電離した電解質の物質質量}}{\text{溶解した電解質の物質質量}} \quad (0 < \alpha \leq 1)$$

| | | | |
|-----|---|-----|--|
| 強酸 | 硫酸 H ₂ SO ₄ , 硝酸 HNO ₃ , 塩酸 HCl, 臭化水素酸 HBr, ヨウ化水素酸 HI, | 弱酸 | 酢酸 CH ₃ COOH, 炭酸 H ₂ CO ₃ , 硫化水素 H ₂ S, リン酸 H ₃ PO ₄ , フッ化水素酸 HF |
| 強塩基 | 水酸化ナトリウム NaOH, 水酸化カリウム KOH, 水酸化カルシウム Ca(OH) ₂ , 水酸化バリウム Ba(OH) ₂ | 弱塩基 | アンモニア NH ₃ |

○水の電離平衡

水はわずかに電離して水素イオン H^+ と水酸化物イオン OH^- を生じ、平衡状態になっている。



$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \text{ より, } \boxed{\text{水のイオン積 } K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2 \text{ (25}^\circ\text{C)}}$$

この式はすべての水溶液中で成り立つ。

純粋な水 (25°C) では $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ ずつ存在する。

$$\text{酸性} \Rightarrow [H^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l} > [OH^-]$$

$$\text{中性} \Rightarrow [H^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l} = [OH^-]$$

$$\text{塩基性} \Rightarrow [H^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l} < [OH^-]$$

○水素イオン指数

$$\boxed{\text{pH} = -\log[H^+] \text{ または } [H^+] = 10^{-\text{pH}}}$$

<例題>

0.10 mol/l のアンモニア水の電離度を 0.013 とし、次の各問いに答えよ。

- (1) この水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ は何 mol/l か。
- (2) この水溶液の pH はいくらになるか。ただし、 $\log 7.7 = 0.89$ とする。

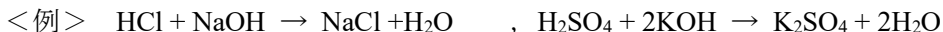
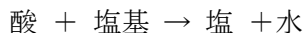
【解答】

$$(1) [OH^-] = 0.10 \times 0.013 = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \quad [H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.3 \times 10^{-3}} = 7.7 \times 10^{-12} \text{ mol/l}$$

$$(2) \text{pH} = -\log[H^+] = 12 - \log 7.7 = 11.11$$

■中和反応■

酸と塩基が反応すると、酸から塩基へ H^+ が移り、互いの性質が打ち消される。
 このような反応を中和反応または中和という。



○中和の量的関係

中和する酸・塩基の量的関係には酸・塩基の強弱は全く無関係である。

$(\text{酸の価数}) \times (\text{酸の物質質量}) = (\text{塩基の価数}) \times (\text{塩基の物質質量})$

<例題>

- (1) 濃度不明の水酸化ナトリウム水溶液 15ml を中和するのに、0.30 mol/l の硫酸が 10ml 必要であった。水酸化ナトリウムの濃度は何 mol/l か。
- (2) 水酸化カルシウム 1.85g を中和するのに、0.50 mol/l の塩酸が何 ml 必要か。

【解答】(1) $1 \times x \times \frac{15}{1000} = 2 \times 0.30 \times \frac{10}{1000}$ より $x = 0.4 \text{ mol/l}$

(2) $Ca(OH)_2 = 74.0$ より $1 \times 0.50 \times \frac{V}{1000} = 2 \times \frac{1.85}{74.0}$ より $V = 100 \text{ ml}$

○塩の分類

| 正塩 | 酸性塩 | 塩基性塩 |
|--|--|--|
| 化学式中に酸の H や塩基の OH が全く残っていない塩 | 化学式中に酸の H が残っている塩 | 化学式中に塩基の OH が残っている塩 |
| MgCl ₂ 塩化マグネシウム CH ₃ COONa 酢酸ナトリウム Na ₂ CO ₃ 炭酸ナトリウム (NH ₄) ₂ SO ₄ 硫酸アンモニウム | NaHCO ₃ 炭酸水素ナトリウム NaHSO ₄ 硫酸水素ナトリウム NaH ₂ PO ₄ リン酸二水素ナトリウム Na ₂ HPO ₄ リン酸一水素ナトリウム | MgCl(OH) 塩化水酸化マグネシウム Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ 炭酸二水酸化二銅(II) |

※形式的な分類法であって、水溶液の液性とは無関係である。

・複塩…2種類以上の塩が一定の割合で組み合わさった塩

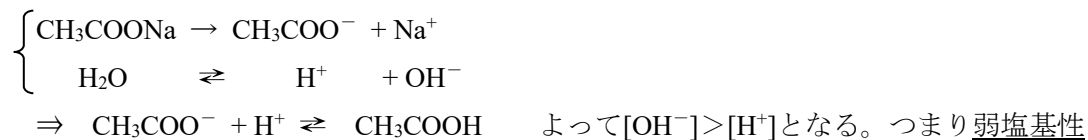
例：ミョウバン $Al \cdot K(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

○正塩の加水分解

塩を水に溶かした際、塩を構成するイオンの一部が水と反応して、もとの酸や塩基に戻ってしまうという現象。

正塩の液性を考える際には重要となる。

<例1>酢酸ナトリウム CH_3COONa (弱酸+強塩基)

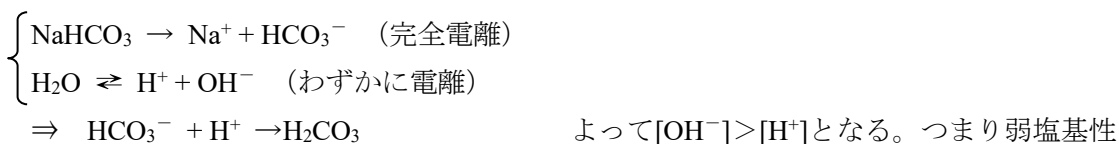


<例2>塩化アンモニウム NH_4Cl (強酸+弱塩基)

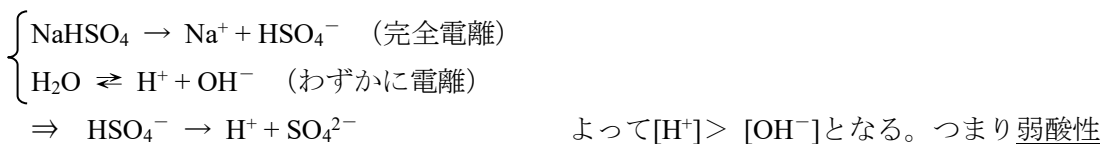


○酸性塩の水溶液の液性

<例1>炭酸水素ナトリウム NaHCO_3



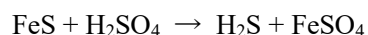
<例2>硫酸水素ナトリウム NaHSO_4



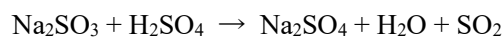
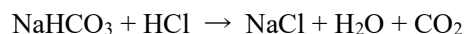
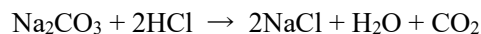
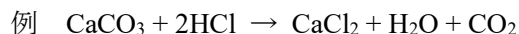
・塩基性塩はほとんど水に溶けない。

■弱酸・弱塩基の遊離■

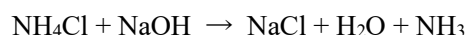
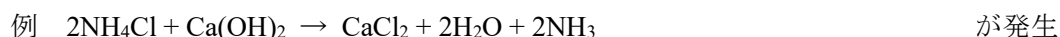
(i) 弱酸の塩 + 強酸 → 弱酸 + 強酸の塩 …弱酸が遊離



(ii) 弱酸の塩 + 強酸 → 強酸の塩 + 弱酸の気体 …弱酸の塩が分解, 弱酸の気体が発生



(iii) 弱塩基の塩 + 強塩基 → 強塩基の塩 + 弱塩基 …弱塩基の塩が分解, 弱塩基の気体



<例題>

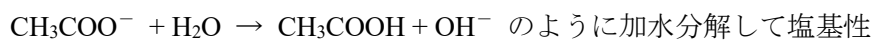
次の塩を水に溶かしたとき, その水溶液の液性を示し, そのような液性を示す理由を化学式を用いて説明せよ。

(1) 酢酸ナトリウム

(2) 塩化アンモニウム

【解答】

(1) CH_3COONa は CH_3COOH (弱酸)と NaOH (強塩基)の塩で,



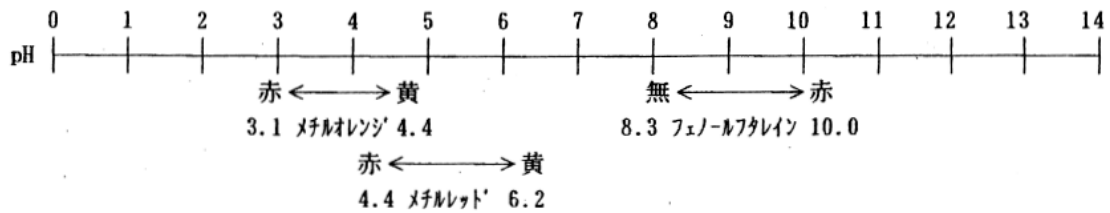
(2) NH_4Cl は NH_3 (弱塩基)と HCl (強酸)の塩であり, $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

のように加水分解して酸性を示す。

■中和滴定■

○指示薬

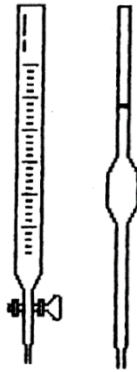
中和滴定に際して中和点を知るために加えられる試薬。指示薬は特定の pH の範囲で、分子構造が変わって変色する（指示薬の変色域という）色素のことである。



○中和滴定で利用する器具

・ビュレット

下部にある活栓（コック）の開閉により、液体を少量ずつ滴下でき、任意の液体の正確な体積を測定できる。使用の際、蒸留水で洗った後、中に入れる溶液で洗う。（共洗いという。）※モル濃度を変化させないため。



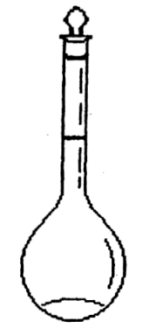
・ホールピペット

一定量の液体の体積を正確に測り取る計量器具で、標線まで液体を吸い上げ、この液体を自然流下させたとき、流出した液体の体積が表示された体積となる。使用の際、蒸留水で洗った後、共洗いをする。

※モル濃度を変化させないため。

・メスフラスコ

固体や液体を溶かして、正確な濃度の溶液をつくる時に用いる。一定の体積のみしか測定できない。水溶液をつくる時は、あらかじめ蒸留水で洗った後、ぬれたまま使用してもよい。※水を加えて溶かし、正確な体積にするので



・コニカルビーカー（三角フラスコ）

振っても液体が飛び出さないように、上部の口をややすぼめたビーカーで、三角フラスコでも代用できる。使用の際、蒸留水で洗った後、ぬれたまま使用してよい。

※水を加えてうすめても、中に入っている溶質の物質量は変わらない。



・メスシリンダーは目盛りがついているが体積が正確ではないため、中和滴定では使用しない。

■ 滴定曲線 ■

中和滴定において、加えた酸または塩基の体積と、混合溶液の pH との関係を表した曲線

○ 強酸+強塩基

0.10mol/L 塩酸 10.0mL を 0.10mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合

(i) 滴下前

塩酸は強酸なので完全電離 $[H^+] = 10^{-1} \text{mol/L} \therefore \text{pH} = 1.0$

(ii) 中和点の少し前の状態 (NaOH 溶液を 9.9mL 加えたとき)

$$1 \text{ 価} \times 0.10 \text{mol/L} \times \frac{10}{1000} - 1 \text{ 価} \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{9.9}{1000} = [H^+] \times \frac{10+9.9}{1000}$$

$$[H^+] \doteq 5 \times 10^{-4} \text{mol/L} \text{ よって } \text{pH} = -\log(5 \times 10^{-4}) \doteq 3.3$$

(iii) 中和点 (NaOH 溶液を 10mL 加えたとき)

$$[H^+] = 10^{-7} \text{mol/L} \therefore \text{pH} = 7.0$$

(iv) 中和点の少し後の状態 (NaOH 溶液を 10.1mL 加えたとき)

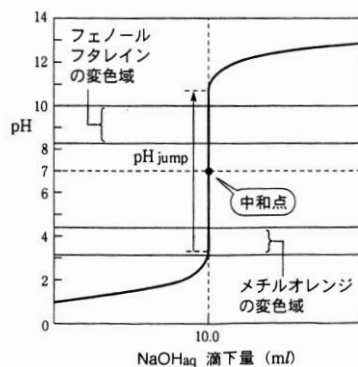
$$1 \text{ 価} \times 0.10 \text{mol/L} \times \frac{10.1}{1000} - 1 \text{ 価} \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000}$$

$$= [OH^-] \times \frac{10.1+10}{1000}$$

$$[OH^-] \doteq 5 \times 10^{-4} \text{mol/L} \text{ よって } [H^+] \doteq 2 \times 10^{-11} \text{mol/L}$$

$$\text{pH} \doteq -\log(2 \times 10^{-11}) \doteq 10.7$$

適する指示薬：メチルオレンジやフェノールフタレインが使用できるが、
フェノールフタレインがよく利用される。



○ 弱酸+強塩基

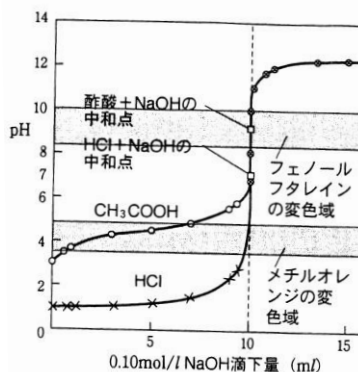
0.10mol/L 酢酸 10.0mL を 0.10mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合

酢酸 CH_3COOH の電離度を $\alpha = 0.01$ とすると、NaOH を加える前は $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ となり、 $\text{pH} = 3$ である。

中和点では加水分解により弱塩基性を示すので

$\text{pH} \doteq 8 \sim 9$ となる。

適する指示薬：フェノールフタレイン



○ 強酸+弱塩基

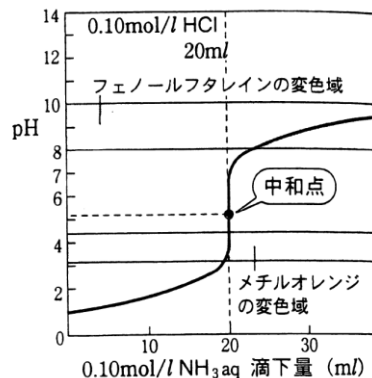
0.10mol/L 塩酸 10.0mL を 0.10mol/L アンモニア水で滴定する場合

NH_3 水を加える前の塩酸溶液は $\text{pH} = 1$ である。

中和点では加水分解により弱酸性を示すので

$\text{pH} \doteq 5 \sim 6$ となる。

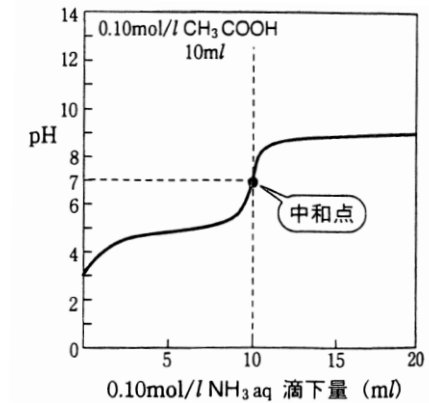
適する指示薬：メチルオレンジ



○ 弱酸+弱塩基

中和点で pHjump はほとんど見られない。

指示薬で中和点を判断するのは難しく、pH 計などを用いる。



<例題>

シュウ酸二水和物 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶 0.63g を水に溶かして a100mL にした。
このシュウ酸水溶液を b10mL とり、水酸化ナトリウム水溶液を c滴下したところ、
中和までに 20mL を必要とした。

- (1) 操作 a, b, c に用いる器具の名称を記せ。
- (2) 指示薬として、フェノールフタレインとメチルオレンジのどちらが適当か。
- (3) 水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度を求めよ。

【解答】

- (1) a メスフラスコ b ホールピペット c ビュレット (2) フェノールフタレイン
(3) $0.63/126=0.0050\text{mol}$ $2 \times 0.0050 \times 10/100=1 \times x \times 20/1000$ よって $x=0.050\text{mol/L}$

<例題> (逆滴定)

ある濃度のアンモニア水 100mL に 0.50mol/L 硫酸 100mL を加えたところ、溶液は酸性になった。この過剰の硫酸を 1.0mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で中和するのに 50mL が必要であった。最初のアンモニア水の濃度は何 mol/L か。

【解答】

水溶液にすることが難しい水に不溶性の塩基や塩、および気体試料(アンモニアや二酸化炭素など)を中和滴定で定量したい場合に用いる方法。

(酸の放出した H^+ の総物質質量) = (塩基の放出した OH^- の総物質質量)

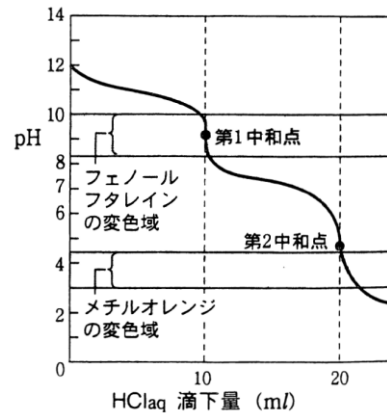
$$1 \times x \times 100/1000 + 1 \times 1.0 \times 50/1000 = 2 \times 0.50 \times 100/1000 \quad x = 0.50\text{mol/L}$$

■混合塩基の定量■

NaOH と Na₂CO₃ の混合物中の NaOH および Na₂CO₃ の量を求めたい場合

○ワルダー法

NaOH と Na₂CO₃ の混合水溶液に、フェノールフタレイン溶液を指示薬として加えて、赤色に呈色させ、これを塩酸の標準溶液で滴定していくと、右の図のような滴定曲線が得られる。



① $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ この時点では赤色のまま(Na₂CO₃の加水分解のため)

② $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$
第1中和点 (pH≒8.5 となり赤色消失)

この時点までに加えた HCl の物質量は、混合水溶液に含まれる NaOH と Na₂CO₃ の物質量の和に相当する。

次に無色になった溶液に、メチルオレンジを加えると黄色を呈するが、ここへさらに HCl aq を加え続ける。

③ $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 第2中和点(黄⇒赤 H₂CO₃のため pH≒4)

第1中和点から第2中和点までに加えた HCl の物質量から、混合水溶液中に含まれる NaHCO₃ の物質量、つまり②より Na₂CO₃ の物質量が求められる。

<例題>

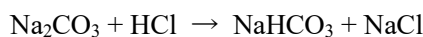
NaOH と Na₂CO₃ を含む混合水溶液 20mL を、ワルダー法で 1.0mol/L の塩酸で滴定したとき、滴定開始から第1中和点までに加えた塩酸が 18.0mL、第1中和点から第2中和点までに加えた塩酸が 3.0mL であった。このとき、混合水溶液中に含まれていた NaOH および Na₂CO₃ のモル濃度をそれぞれ求めよ。

【解答】 NaOH と Na₂CO₃ のモル濃度をそれぞれ x [mol/L], y [mol/L] とする。

第1中和点まで

$$x \times \frac{20}{1000} + y \times \frac{20}{1000} = 1.0 \times \frac{18.0}{1000}$$

第1中和点から第2中和点まで



$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ と } \text{NaHCO}_3 \text{ の物質量は等しいから } y \times \frac{20}{1000} = 1.0 \times \frac{3.0}{1000}$$

$$x = 0.75[\text{mol/L}], y = 0.15[\text{mol/L}]$$

■電離平衡と電離定数■

○酸の電離定数

例えば、 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ について

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \Leftrightarrow K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

上式中で $[\text{H}_2\text{O}]$ は、他の化学種に比べると、溶液中に圧倒的に多量に存在し、電離や平衡移動によって消費、生成される水の量は、全体量に比べると無視できる。

よって $K[\text{H}_2\text{O}]$ を改めて K_a とおくと、 $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$ (酸の電離定数)

ここで、

C mol/lの酢酸があり、その電離度を α とする。



平衡時 $C(1-\alpha)$ mol/L $C\alpha$ mol/L $C\alpha$ mol/L

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (\text{オストワルトの希釈律}) \quad \text{※強電解質では不適}$$

$$\alpha \text{ について解くと, } \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2C}$$

また、 $C \gg K_a$ のとき $\alpha \ll 1$ となり $1-\alpha \doteq 1$ と近似できるため、 $K_a = C\alpha^2$ つまり $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$

よって、 $[\text{H}^+] = C\alpha = \sqrt{C \cdot K_a}$

cf. 酸・塩基の強弱は、同一の濃度での電離度の大小で決めることができる。

しかし、電離定数の大小で比較するのが、最も合理的である。

○塩基の電離定数

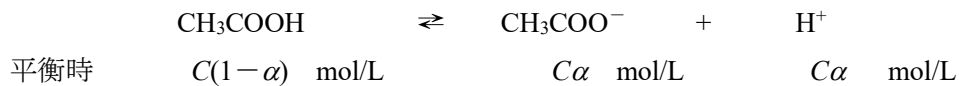
例えば、 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ について

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b \quad (\text{塩基の電離定数})$$

<例題>

0.10 mol/L の酢酸水溶液の pH を求めよ。ただし、25°Cにおける酢酸の電離定数は 2.7×10^{-5} mol/L, $\log_{10}3 = 0.48$ とする。

【解答】



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

酢酸は弱酸なので $1-\alpha \doteq 1$ と近似すると

$$K_a \doteq C\alpha^2 \quad \text{つまり} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

$$\text{よって, } [\text{H}^+] = C\alpha = \sqrt{C \cdot K_a} = \sqrt{10^{-1} \times 2.7 \times 10^{-5}} = \sqrt{27 \times 10^{-7}} = \sqrt{3^3 \times 10^{-7}}$$

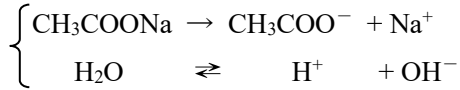
$$\text{pH} = -\log_{10} \sqrt{3^3 \times 10^{-7}} = \underline{\underline{2.78}}$$

■ 正塩の加水分解 ■

塩を水に溶かした際、塩を構成するイオンの一部が水と反応して、もとの酸や塩基に戻ってしまうという現象。

正塩の液性を考える際には重要となる。

<例 1> 酢酸ナトリウム CH_3COONa (弱酸+強塩基)



$\Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$ よって $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ となる。つまり 弱塩基性

$\Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ ここで、加水分解度 h とする。

平衡時 $C(1-h)$ 一定 Ch Ch

$$\text{加水分解定数 } K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

…もとの酸が弱い ($K_a \rightarrow$ 小) ほど、塩の加水分解はおこりやすい ($K_h \rightarrow$ 大)

$$K_h = \frac{Ch \cdot Ch}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h} \quad \text{平衡は、酸が極めて弱い場合を除いて、大きく左に片寄っている。}$$

したがって、 h は小さく、 $1-h \doteq 1$ で近似できる。 $\therefore K_h = Ch^2$ より $h = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$

$$[\text{OH}^-] = Ch = \sqrt{CK_h}$$

<例題>

$5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 酢酸ナトリウム水溶液の pH を求めよ。酢酸の電離定数は $K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$, また, $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ とする。

【解答】

酢酸ナトリウムは次式に従い, 完全に電離する。



生じた酢酸イオンが加水分解する。酢酸ナトリウムの初濃度を c , 酢酸イオンの加水分解度を h とすると

| | | | | | | | | |
|-----------|---------------------------|---|----------------------|----------------------|--------------------------|---|---------------|---------|
| | CH_3COO^- | + | H_2O | \rightleftharpoons | CH_3COOH | + | OH^- | |
| 加水分解 前 | c | | 一定 | | 0 | | 0 | [mol/L] |
| 変化 | $-ch$ | | | | $+ch$ | | $+ch$ | [mol/L] |
| 加水分解 後 | $c(1-h)$ | | 一定 | | ch | | ch | [mol/L] |

$$\text{加水分解定数 } K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$\text{より, } \frac{K_w}{K_a} = \frac{ch^2}{1-h}$$

平衡は, 酸が極めて弱い場合を除いて, 大きく左に片寄っているの
で, h は小さく, $1-h \doteq 1$ で近似できる。

$$\text{よって } \frac{K_w}{K_a} = ch^2 \quad \text{より} \quad h = \sqrt{\frac{K_w}{cK_a}}$$

すなわち

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{ch} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-14}}{5.0 \times 10^{-2}}} = \sqrt{4.0 \times 10^{-18}} = 2.0 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-9}) = -(0.30 - 9.0) = \underline{\underline{8.7}}$$

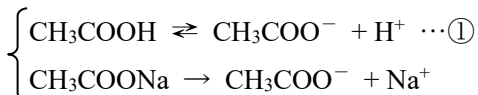
■緩衝溶液■

緩衝作用：外部から酸や塩基が加わっても、水溶液の pH をほぼ一定に保つ働き。

緩衝溶液：弱酸とその塩または弱塩基とその塩の混合水溶液で、一般に、

弱酸性～弱塩基性の範囲で緩衝作用をもっている溶液。

○酢酸とその塩である酢酸ナトリウムの混合水溶液



①の平衡は大きく左に片寄っており、酢酸の電離はかなり抑えられた状態である。

よって、混合水溶液の $[\text{H}^+]$ はもとの酢酸に比べて減少し、その分だけ pH は上昇する。

(i)混合溶液に外部から酸を加える。

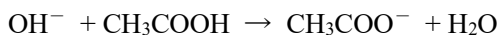
増加した H^+ は、溶液中に多量に存在する CH_3COO^- と反応して CH_3COOH に変化



⇒溶液中の H^+ はそれほど増加しない。

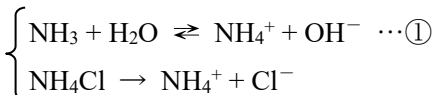
(ii)混合溶液に外部から塩基を加える。

溶液中の H^+ と加わった OH^- が直ちに中和し、 H^+ が減少すると、①の平衡が右へ移動



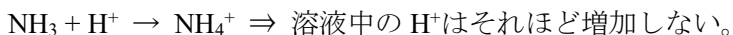
⇒溶液中の H^+ はそれほど減少しない。

○アンモニアとその塩である塩化アンモニウムの混合水溶液



①の平衡は大きく左に片寄っており、酢酸の電離はかなり抑えられた状態である。

(i)混合溶液に外部から酸を加える。

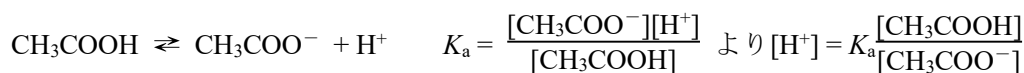


(ii)混合溶液に外部から塩基を加える。



○緩衝溶液の pH

例えば酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝溶液の pH を求める。



$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は最初の酢酸の濃度と等しいとみなしてよい。

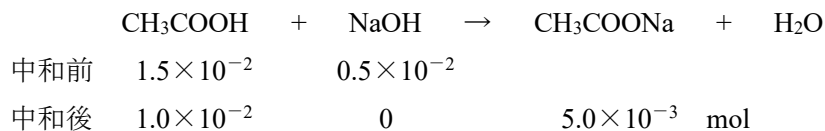
$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ は溶かした酢酸ナトリウムの濃度と等しいとみなせる。

よって、 $[\text{H}^+] = K_a \frac{(\text{弱酸の濃度})}{(\text{塩の濃度})}$ が成立

<例題>

0.30 mol/L 酢酸水溶液 50 mL と 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 50 mL を混合した溶液の $[H^+]$ を求めよ。ただし、25°Cの酢酸の電離定数を $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ とする。

【解答】



$$\text{よって } [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{0.1} = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{5.0 \times 10^{-3}}{0.1} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

混合溶液中では酢酸の電離平衡 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \dots \textcircled{1}$ が成立し、平衡はほとんど左に片寄っている（※注）。

$$\text{よって } [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

とみなせる。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ より } [\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \underline{\underline{5.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}}$$

※ もし仮に酢酸ナトリウムが存在せず、酢酸のみだとしても、酢酸は弱酸であるため①の平衡はかなり左に偏っている。そこに酢酸ナトリウム（塩なので完全電離）を加えると酢酸イオンが増えるため、ルシャトリエの原理より①の平衡はさらに左に移動する。そのため始めから存在していた酢酸はほとんど電離していないとみなせるため、緩衝溶液中の酢酸分子の濃度は酢酸の初濃度と等しく、酢酸イオンの濃度は酢酸ナトリウムの初濃度と等しいとみなしてよい。

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第5回 予習問題>

【1】次の実験 A および B に関する記述を読み、各問いに答えよ。

[実験 A] 質量パーセント濃度 96% の濃硫酸（密度 1.84 g/cm^3 ）を用いて希硫酸をつくった。この希硫酸 50 mL を、 0.05 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定したところ、80 mL を要した。

[実験 B] 0.1 mol/L の酢酸の pH を、pH 試験紙で調べたところ、3 であった。

この酢酸 50 mL を、実験 A で用いた水酸化ナトリウム水溶液で中和した。中和後の溶液の pH を、pH 試験紙で調べたところ、8 であった。

- (1) 実験 A において、用いた濃硫酸のモル濃度はいくらか。有効数字 2 桁で示せ。
- (2) 実験 A において、希硫酸のモル濃度はいくらか。小数点以下 2 桁で示せ。
- (3) 実験 B において、 0.1 mol/L の酢酸の電離度を、pH 試験紙で調べた pH の値から見積もるといくらになるか。小数点以下 2 桁で示せ。
- (4) 実験 B において、中和に要する水酸化ナトリウム水溶液の体積[mL]はいくらか。整数で示せ。
- (5) 実験 B において、中和後の溶液中に存在する分子あるいはイオンの数の大小関係はどのようであるか。次の中から正しいものをすべて選べ。

| | | |
|---|---|---|
| (ア) $\text{H}^+ = \text{OH}^-$ | (イ) $\text{H}^+ < \text{OH}^-$ | (ウ) $\text{H}^+ > \text{OH}^-$ |
| (エ) $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{Na}^+$ | (オ) $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Na}^+$ | (カ) $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Na}^+$ |
| (キ) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{Na}^+$ | (ク) $\text{OH}^- > \text{Na}^+$ | |

(1997 年 愛知工大)

【2】水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液がある。この混合水溶液に含まれる水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムのモル濃度を、中和滴定により求めてみよう。まず、(1)混合水溶液 20.0mL にフェノールフタレイン (変色域：pH8.3～10.0) を加え、0.10mol/L の希塩酸で滴定したところ、終点までに 30.0mL の希塩酸を要した。次に、(2)この滴定後の水溶液にメチルオレンジ (変色域：pH3.1～4.4) を加え、同じ希塩酸で滴定を続けたところ、終点までにさらに 10.0mL の希塩酸を要した。

以下の問いア～エに答えよ。ア、エについては計算の過程も記せ。

ア：市販の濃塩酸から 0.10mol/L の希塩酸を 1000mL つくるには何 mL の濃塩酸を必要とするか、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、市販の濃塩酸は密度 1.2g/cm^3 、質量パーセント濃度 37%である。

イ：下線(1)の中和滴定の過程で起こる反応の化学反応式を記せ。

ウ：下線(2)の中和滴定の過程で起こる反応の化学反応式を記せ。

エ：最初の混合水溶液の水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムのモル濃度を、それぞれ有効数字 2 桁で答えよ。

(1998 年 東京大)

【3】中和滴定の実験を、下に示す実験1～実験6の6つの組み合わせについて行った。
 これらの実験について、(1)～(5)に答えよ。

ただし、水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{mol}^2/\text{L}^2$,

$$\text{酢酸の電離定数は } K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 3.0 \times 10^{-5} \text{mol/L} ,$$

$$\text{アンモニアの電離定数は } K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{mol/L} \text{ とする。}$$

また、 $\log 2 = 0.30$, $\log 3 = 0.48$, $\log 5 = 0.70$ とせよ。

<実験>

0.10mol/L の A 液 10mL に、0.20mol/L の B 液 10mL を滴下した。

| | A 液 | B 液 |
|------|-------------|-------------|
| 実験 1 | 塩酸 | 水酸化ナトリウム水溶液 |
| 実験 2 | 酢酸水溶液 | 水酸化ナトリウム水溶液 |
| 実験 3 | 塩酸 | アンモニア水 |
| 実験 4 | 水酸化ナトリウム水溶液 | 塩酸 |
| 実験 5 | 水酸化ナトリウム水溶液 | 酢酸水溶液 |
| 実験 6 | アンモニア水 | 塩酸 |

(1) 実験2と実験3について、B液を滴下する前の0.10mol/LのA液のpHと、
 滴下完了後の水溶液のpHを小数点以下1桁まで求めよ。

(2) 実験1～実験3のうち、滴定曲線がおおよそ図aの形となったものはどれか。
 その実験の番号を記せ。

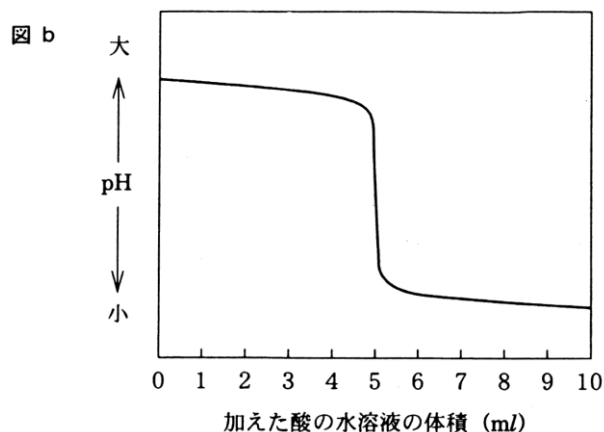
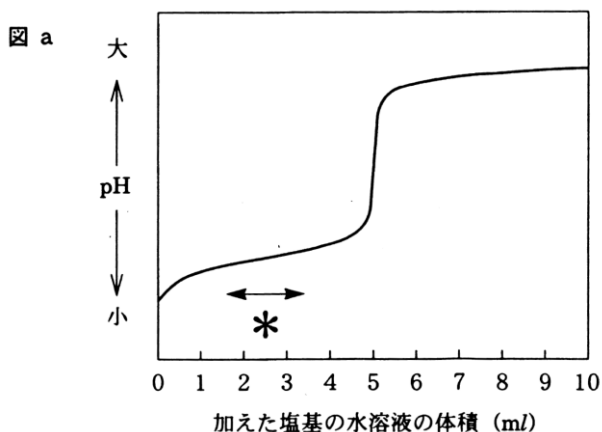
(3) 図 a において、*印をつけた領域では pH の変動が小さい。この領域の pH の範囲として最も適当なものを、次の(ア)~(カ)から一つ選び、その記号を記せ。

(ア) 1.0-1.9 (イ) 2.0-2.9 (ウ) 3.0-3.9

(エ) 4.0-4.9 (オ) 5.0-5.9 (カ) 6.0-6.9

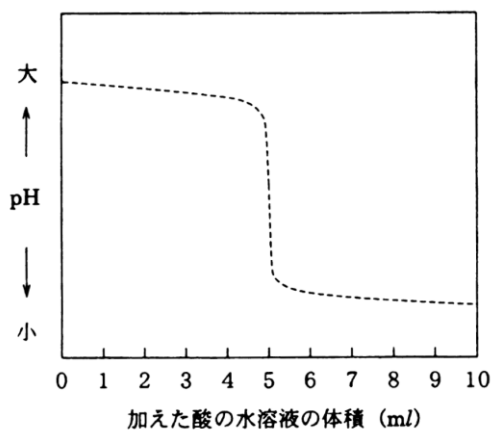
(4) 実験 1~実験 3 のうち、中和点の pH が 7 より大きいものがある。その実験の番号を記し、その理由を化学反応式を用いて説明せよ。

(5) 実験 4 の滴定曲線は、おおよそ図 b の形となった。一方、実験 5 と実験 6 の滴定曲線は、中和点までの前半部、あるいは中和点以降の後半部のいずれかが実験 4 の曲線とは大きく異なっていた。実験 5 と実験 6 の滴定曲線のおおよその形を解答欄の図に実線で記入せよ。なお解答欄には、実験 4 の滴定曲線が破線で示してある。

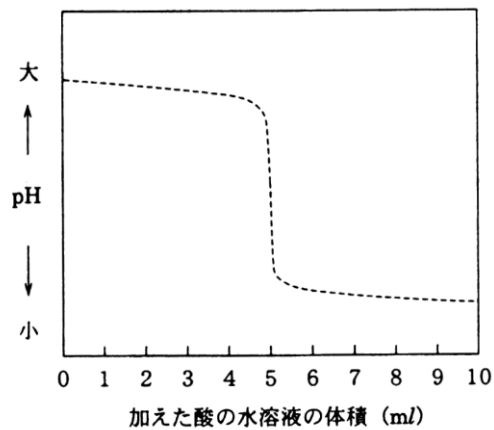


[解答欄]

実験 5



実験 6



(2002 年 大阪大・後期)

<演習問題>

【1】

次の(a)~(d)の水溶液の25°CにおけるpHを、小数第1位まで計算せよ。ただし、アンモニアの電離定数 K_b は次式で与えられ、その値は25°Cで $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とする。なお、(d)においては溶液体積に加成性があるものとする。 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ とする。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

- (a) 6.0 mol/L の塩酸 5.0 mL に、水を加えて 1.0 L とした。
- (b) 0.20 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 10 mL に、水を加えて 1.0 L とした。
- (c) 0.20 mol/L のアンモニア水溶液 250 mL に、水を加えて 1.0 L とした。
- (d) 0.20 mol/L の塩酸 50 mL に、0.20 mol/L の塩化アンモニウム水溶液 150 mL を加えた。

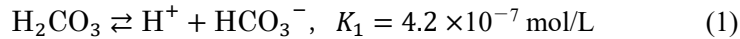
(2014年 近畿大)

【2】次の文(A), (B)を読んで, (1) ~ (5) に答えよ。必要があれば,

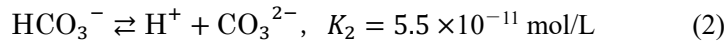
$\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 3 = 0.477$, $\log_{10} 7 = 0.845$ の値を用いよ。

(A) 大気汚染の影響のまったくない場合でも, 雨滴は大気中に含まれる二酸化炭素を吸収して H_2CO_3 を生じ, その影響で酸性となる。このため, 酸性雨とは酸性の雨すべてではなく, pHがある値以下の雨をさす。大気汚染の影響のない場合の雨滴のpHは以下のようにして計算できる。

大気中にある二酸化炭素は, 雨滴中に溶け込むと H_2CO_3 となり, その一部は HCO_3^- や CO_3^{2-} に電離する。温度一定の平衡状態では, 雨滴中の H_2CO_3 濃度 $C(\text{mol/L})$ と大気中の二酸化炭素分圧 $P(\text{Pa})$ との比 $\frac{C}{P}$ は一定となる。比 $\frac{C}{P}$ が $3.0 \times 10^{-7}(\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}))$ で, $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ の大気中に二酸化炭素が0.032%(モル百分率)含まれる場合, 平衡状態時には雨滴中に ア mol/L の H_2CO_3 が存在する。雨滴中に溶けた H_2CO_3 の一部は以下の式に従って, H^+ イオンと HCO_3^- イオンとに電離する。



さらに HCO_3^- イオンの一部は, 以下の式に従って H^+ イオンと CO_3^{2-} イオンとに電離する。



このように H_2CO_3 は2段階で電離し, それぞれの電離定数は K_1 , K_2 である。平衡状態での H_2CO_3 濃度を $[\text{H}_2\text{CO}_3](\text{mol/L})$, H^+ イオン濃度を $[\text{H}^+](\text{mol/l})$, HCO_3^- イオン濃度を $[\text{HCO}_3^-](\text{mol/L})$, CO_3^{2-} イオン濃度を $[\text{CO}_3^{2-}](\text{mol/L})$ とすると, (1)式で表される平衡反応より, $[\text{HCO}_3^-]$ は, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{H}^+]$, K_1 を用いて以下の式で表すことができる。

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{ (I) } \quad (3)$$

一方, (2)式の平衡反応より, $[\text{CO}_3^{2-}]$ は, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{H}^+]$, K_2 を用いて以下のように表すことができる。

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{ (II) } \quad (4)$$

(1)式および(2)式で与えられる電離ならびに水の電離により, 陽イオンとして H^+ , 陰イオンとして OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} が生成する。その溶液が全体として電氣的に中性であることを考えると, 以下の式が成立する。

$$[\text{H}^+] = \text{ (a) } \times [\text{OH}^-] + \text{ (b) } \times [\text{HCO}_3^-] + \text{ (c) } \times [\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

二酸化炭素が溶け込んだ雨滴は, (1)式, (2)式により酸性となる。したがって, (5)式で $[\text{OH}^-]$ は $[\text{H}^+]$ に比べて小さく, 無視できる。一方 $[\text{HCO}_3^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ を比較すると, 雨滴が酸性の場合には(4)式より {Ⅲ : ① $[\text{HCO}_3^-]$, ② $[\text{CO}_3^{2-}]$ }の方が小さく, これも無視できる。これらより近似的に, 平衡状態での $[\text{H}^+]$ を H_2CO_3 と電離定数とで表すことができる。この式から $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{ ア } \text{ mol/L}$ のときの $[\text{H}^+]$ を求めると, $[\text{H}^+] = \text{ イ } \text{ mol/L}$ となり, pHは ウ と計算される。

(B) このような過程で酸性となった雨滴に、窒素酸化物や硫黄酸化物が溶け込むと、さらに pH は低下する。これが酸性雨である。窒素酸化物の場合は、最終的に雨滴中に硝酸が生じ、pH が低下する。大気中の二酸化炭素と平衡状態に達した雨滴に、硝酸が溶け込んだ場合を考える。このとき、雨滴中には H^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- の各イオンが存在し、以下の式が成立する。

$$[\text{H}^+] = \boxed{\text{(d)}} \times [\text{OH}^-] + \boxed{\text{(e)}} \times [\text{HCO}_3^-] + \boxed{\text{(f)}} \times [\text{CO}_3^{2-}] + \boxed{\text{(g)}} \times [\text{NO}_3^-] \quad (6)$$

大気中の二酸化炭素と平衡条件下での $[\text{HCO}_3^-]$ および $[\text{CO}_3^{2-}]$ は、(3)式、(4)式などを用いて計算できる。したがって、 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \boxed{\text{ア}}$ mol/L の条件で平衡となる雨滴は、 NO_3^- を $\boxed{\text{エ}}$ mol/L 含むと pH が 5.0 に、 $\boxed{\text{オ}}$ mol/L 含むと pH が 4.0 に低下する。これが酸性雨の生成の一過程である。

- (1) 文中の $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{オ}}$ に適切な数値を記入せよ。なお、数値は有効数字 2 けたで答えよ。
- (2) 文中の $\boxed{\text{(I)}}$ 、 $\boxed{\text{(II)}}$ に適切な式を記入せよ。
- (3) 文中の { III } のうち、適切な方を番号で示せ。
- (4) (5)式および(6)式中の $\boxed{\text{(a)}}$ ~ $\boxed{\text{(g)}}$ に適切な数値を記入せよ。
- (5) 窒素酸化物である一酸化窒素は、大気中での反応により、雨滴中に硝酸を生じさせる。その主要な過程を 2 段階の化学反応式で示せ。

(2002 年 京都大)

◆第6回 酸・塩基②◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12 N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第6回 予習問題>

【1】空気中の二酸化炭素の量を測定するために、 27°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ の空気 1.0L を $5.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ の水酸化バリウム水溶液 200mL の中に通じた。このときに生成した沈殿をろ過し、そのろ液 20.0mL をとって $1.0 \times 10^{-1} \text{mol/L}$ の塩酸で中和したところ、 19.6mL を要した。次の問いに答えよ。なお、答えの数値は有効数字2桁まで求めよ。

気体定数は $R = 8.3 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

- (1) 二酸化炭素を水酸化バリウム水溶液に通じたときに起こる反応を化学反応式で示し、このとき生成した沈殿の名称と色を書け。
- (2) ろ液を塩酸で中和したときの反応を化学反応式で示せ。
- (3) 使用した水酸化バリウム水溶液および塩酸の pH はそれぞれいくらか。
- (4) この空気 1.0L 中の二酸化炭素の物質量はいくらか。
- (5) この空気中の二酸化炭素の量は体積百分率でいくらか。

(1998年 工学院大)

【2】次の文を読み、(1)～(4)に答えよ。

アンモニア NH_3 を水に溶かすと、式①のように一部はアンモニウムイオン NH_4^+ と水酸化物イオン OH^- に電離する。アンモニアの電離定数 K_b は、電離していないアンモニア、アンモニウムイオンおよび水酸化物イオンのモル濃度をそれぞれ $[\text{NH}_3]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ および $[\text{OH}^-]$ で表すと式②で表され、一定温度では一定の値を示す。



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad \cdots\text{②}$$

いま、 c [mol/L] のアンモニア水の電離度を α とすると、水溶液中の $[\text{NH}_3]$ 、 $[\text{NH}_4^+]$ および $[\text{OH}^-]$ はそれぞれ次のようになる。

$$[\text{NH}_3] = \boxed{\text{ア}} \text{ mol/L}, [\text{NH}_4^+] = \boxed{\text{イ}} \text{ mol/L}, [\text{OH}^-] = \boxed{\text{イ}} \text{ mol/L}$$

ここで、電離度 α は 1 にくらべてきわめて小さいため $1 - \alpha \doteq 1$ とみなすことができ、 $K_b = \boxed{\text{ウ}}$ と表すことができる。したがって、 $\alpha = \boxed{\text{エ}}$ となり、アンモニアの濃度が低いほど電離度が大きくなることがわかる。また、 $[\text{OH}^-] = \boxed{\text{イ}} \text{ mol/L}$ であることから、 c 、 K_b および水のイオン積 $K_w (1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2)$ を用いると $[\text{H}^+] = \boxed{\text{オ}} \text{ mol/L}$ となり、 $\text{pH} = 14 + \log_{10} \sqrt{cK_b}$ と表すことができる。

次に、このアンモニア水に c' [mol/L] の塩化アンモニウム水溶液を等量混合すると、塩化アンモニウムはほぼ完全に電離するので、生じた多量のアンモニウムイオンにより式①の平衡は左に移動する。このとき、アンモニア水の電離はほぼ無視できるので、 $[\text{NH}_3] = \boxed{\text{X}} \text{ mol/L}$ 、 $[\text{NH}_4^+] = \boxed{\text{Y}} \text{ mol/L}$ と表すことができる。また、混合溶液中でもアンモニアの電離平衡は成立しているので、 $[\text{OH}^-] = \boxed{\text{Z}} \text{ mol/L}$ と表すことができる。

(1) $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{オ}}$ に該当する式をそれぞれ(a)～(m)から選べ。必要なら繰り返し選んでよい。

- (a) ca (b) ca^2 (c) $1 - \alpha$ (d) $c(1 - \alpha)$ (e) $c^2\alpha$
 (f) cK_b (g) $\sqrt{cK_b}$ (h) $\frac{K_b}{c}$ (i) $\sqrt{\frac{K_b}{c}}$ (j) $\frac{c}{K_b}$
 (k) $\sqrt{\frac{c}{K_b}}$ (l) $\frac{K_w}{\sqrt{cK_b}}$ (m) $\frac{\sqrt{cK_b}}{K_w}$

(2) $\boxed{\text{X}} \sim \boxed{\text{Z}}$ に該当する式をそれぞれ(a)～(i)から選べ。

- (a) c (b) c' (c) $\frac{c}{2}$ (d) $\frac{c'}{2}$ (e) $c - c'$
 (f) cK_b (g) $c'K_b$ (h) $\frac{c'}{c}K_b$ (i) $\frac{c}{c'}K_b$

(3) 0.10 mol/L のアンモニア水の pH が 11 であるときのアンモニアの電離度を求めよ。

(4) 0.10 mol/L のアンモニア水 1 L に 0.010 mol の塩化アンモニウムを溶かした溶液の pH を小数点以下第 1 位まで求めよ。ただし、アンモニアの電離定数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ 、 $\log_{10} 1.8 = 0.26$ とし、塩化アンモニウムの溶解による体積変化は無視できるものとする。

(2010 年 摂南大)

【3】以下の酸性雨に関する文章を読んで、問1～5に答えなさい。数値は有効数字2桁で答えなさい。

大気中には二酸化炭素が含まれるため、どんなにきれいな雨水でも決してpH7にはならない。それでは、きれいな雨水のpHを求めてみよう。

雨水の中の水分子は、次のように電離している。



平衡状態では、 H^+ と OH^- のモル濃度(mol/L)の積は一定になる。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad \dots(2)$$

いま、きれいな雨水に大気中の二酸化炭素が溶解して平衡にあるとすれば、雨水中の炭酸のモル濃度は次の式で表される。

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = k P_{\text{CO}_2} \quad \dots(3)$$

ただし、 P_{CO_2} (Pa)は大気中の二酸化炭素の分圧、 k (mol/(L・Pa))は比例定数である。

炭酸は雨水中で次のように電離して H^+ を生じる(HCO_3^- の電離は無視する)。



この反応の平衡定数 K_a (mol/L)は次の式で定義される。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \dots(5)$$

ここで、雨水中のイオンの正電荷と負電荷のそれぞれの和は等しいと考えられるので、

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad \dots(6)$$

と書ける。したがって、雨水中の H^+ のモル濃度は次の式で表される。

$$[\text{H}^+] = \boxed{\text{ア}} \quad \dots(7)$$

ここで、 K_w の値は小さいので、(7)式の $[\text{H}^+]$ は次の式で近似される。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a k P_{\text{CO}_2}} \quad \dots(8)$$

この式を用いて計算すると $\text{pH} = \boxed{\text{a}}$ となり、きれいな雨水でもいくらか酸性であることがわかる。

しかし、石油の燃焼などによって生じる硫黄酸化物や窒素酸化物が大気中に後出され、光の作用などによりさらに酸化されて $\boxed{\text{イ}}$ や硝酸として雨水に溶け込むと、雨水のpHは $\boxed{\text{a}}$ よりもさらに低くなってしまう。これが酸性雨であり、(A)建造物の浸食、湖沼や森林の生態系への影響が懸念されている。

問1 (2)式の K_w の値は、25℃でいくらになるか答えなさい。

問2 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ 、 $\boxed{\text{イ}}$ に入る最も適切と思われる数式、語句をそれぞれ答えなさい。

問3 空欄 $\boxed{\text{a}}$ のpHの値を求めなさい。ただし、 $\log_{10} P_{\text{CO}_2} = 1.55$ とし、

雨水の温度を10℃として、 $\log_{10} k = -6.28$ 、 $\log_{10} K_a = -6.47$ の値を使いなさい。

問4 下線部(A)の主な例として、大理石が酸性雨で溶ける反応がある。大理石の主成分である物質が硝酸に溶ける化学反応式を書きなさい。

問5 酸として主に硝酸を含む pH 4.0 の酸性雨 $2.0 \times 10^3 \text{ m}^3$ が、ある沼に降り注いだとする。この酸性雨から沼に入り込んだ硝酸をすべて中和するためには、消石灰($\text{Ca}(\text{OH})_2$)を何 kg 散布する必要があるかを答えなさい。ただし、酸性雨中の炭酸などの硝酸以外の成分の影響は無視してよい。

(2006年 神戸大)

<演習問題>

【1】塩酸は強酸なので水中で完全に電離する。pH=2.0の塩酸を 10^3 倍に希釈すると、pH=5.0になる。この塩酸をさらに 10^3 倍に希釈した溶液(これを溶液Aとする)は、pH=8.0とはならない。このように塩酸をいくら水で薄めてもアルカリ性にならないのは水の電離平衡が無視できなくなるためである。

一方、酢酸は弱酸なので水中では完全に電離しない。0.1mol/Lの酢酸水溶液では電離度 α は1に比べて著しく小さいため、 $1-\alpha$ を1とみなすことができる。しかし、この濃度の酢酸水溶液を100倍に希釈した溶液(これを溶液Bとする)では電離度 α は0.15と大きくなり、 $1-\alpha$ を1とみなすことができない。

(1) 溶液Aにおいて水の電離により生ずる水酸化物イオン濃度を x [mol/L]とする。

x を用いて水のイオン積 K_w を表せ。

(2) (1)の関係式を用いて、 x を有効数字2桁で答えよ。

ただし、 $K_w=1.0\times 10^{-14}\text{mol}^2/\text{L}^2$ とする。途中の計算も有効数字2桁で行って良い。

(3) 溶液Bの電離定数 K_a を、電離度 α を用いて表せ。

(4) 溶液BのpHを有効数字2桁で答えよ。

ただし、 $\log_{10}2=0.30$ 、 $\log_{10}3=0.48$ とする。

(2012年 九州工業大・後期)

【2】次の文章を読み、(1)～(6)に答えよ。計算の結果は有効数字2桁で記せ。

0.10 mol/L の塩化アンモニウム水溶液の 25°C における pH の値は以下のような考察によって求めることができる。①アンモニウムイオンと水の反応の 25°C における平衡定数 K の値は近似的に式(A)で与えられる。[A]は化学種 A のモル濃度である。ただし、 $[H^+]$ は H_3O^+ のモル濃度を表す。

$$K = K' [H_2O] = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \quad (\text{A})$$

溶液中では式(B)の電気的中性条件が成り立つ。

$$[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Cl^-] \quad (\text{B})$$

さらに、②式(C)が成り立つ。

$$[NH_3] + [NH_4^+] = [Cl^-] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \quad (\text{C})$$

$[H^+]$ の値を求めるために、式(A)、(B)および(C)から、 $[NH_3]$ 、 $[NH_4^+]$ および $[Cl^-]$ を消去すると式(D)が得られる。

$$[H^+]^2 + 5.0 \times 10^{-10} \times [H^+] - 5.0 \times 10^{-11} - 5.0 \times 10^{-10} \times [OH^-] - [H^+][OH^-] = 0 \quad (\text{D})$$

式(D)の各項の単位は $[\text{mol/L}]^2$ である。③式(D)の左辺の第5項は第3項に比べて無視できる。さらに、この水溶液は「ア」なので、式(D)の左辺の第4項も第3項に比べて無視できる。したがって、次のような近似式が得られる。

$$[H^+]^2 + 5.0 \times 10^{-10} \times [H^+] - 5.0 \times 10^{-11} = 0 \quad (\text{E})$$

式(E)より④pHの値を計算することができる。

- (1) アンモニウムイオンと水の反応(下線部①)の反応式を記せ。
- (2) 下線部②の理由を解答欄の枠内に記せ。(1行 14cm×3行)
- (3) 下線部③の理由を解答欄の枠内に記せ。(1行 14cm×3行)
- (4) 空欄「ア」に入る語句を下記の中から選び、その記号を記せ。
a 酸性 b 中性 c 塩基性
- (5) 下線部④の計算を行い、pHの値を記せ。必要があれば、 $\log_{10} 2$ の値を0.30として計算せよ。
- (6) この塩化アンモニウムの水溶液にアンモニアを吸収させて pH=7.0 とした。
得られた水溶液の体積を 1.0 L として、新たに吸収させたアンモニアの物質量を記せ。

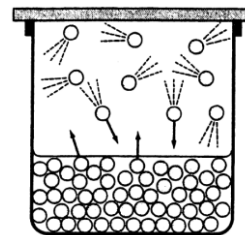
(2004年 大阪大)

◆第7回 気体の性質①◆

■液体の蒸気圧と沸騰■

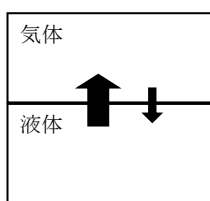
○気液平衡

容器に液体を入れふたをすると、最初は気体分子の数が少ないので液体から気体になる量が多い。気体が飽和すると、液体から気体になる分子数と気体から液体になる分子数が等しくなり、見かけ上、変化がないように見える。この状態を気液平衡という。



①蒸発する分子数

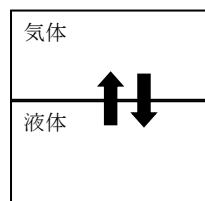
>凝縮する分子数の場合



- ・気体の量が増えていく。

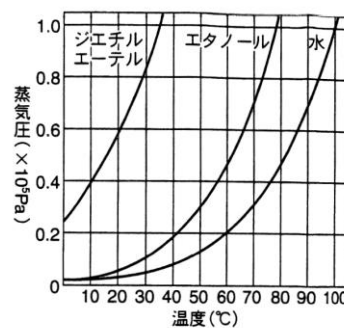
②蒸発する分子数

=凝縮する分子数の場合（気液平衡）



- ・見かけ上、蒸発も凝縮も起こらなくなる。
⇒このときの圧力を「飽和蒸気圧」
(または単に蒸気圧) という。

○蒸気圧曲線：液体の蒸気圧と温度との関係。蒸気圧は、温度一定ならば、容器の体積には関係なく常に一定の値を示す。液体の飽和蒸気圧は温度が高くなるほど急激に大きくなる。



液体の蒸気圧曲線

○沸騰

液体内部について

- ・蒸気圧 < 外圧 (大気圧) のとき

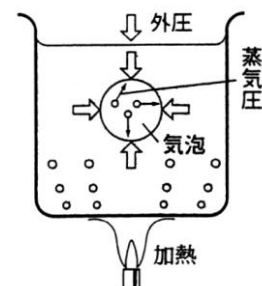
生じた気泡は直ちにつぶされ、液中に存在することができない。

- ・蒸気圧 = 外圧 (大気圧) のとき

生じた気泡はつぶれることなく液中に存在できる。浮力により上昇し、大気中に放出。この現象を沸騰という。

- ・蒸気圧 > 外圧とはならない。(沸騰が始まると液温が一定に保たれる。)

沸点…液体の蒸気圧が外圧と等しくなる温度 (※融点は外圧によらない。)



○状態図…ある温度・圧力で、物質がどのような状態で存在するかを表した図。

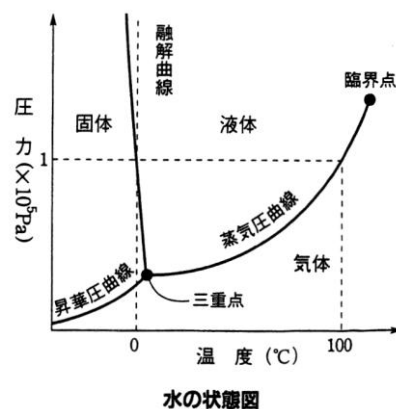
融解曲線：融点の圧力変化を表す。(固液平衡の状態)

蒸気圧曲線：蒸気圧の温度変化を表す。(気液平衡の状態)

昇華圧曲線：昇華圧 (固体と接した気体の圧力) の温度変化を表す。(固気平衡の状態)

三重点：固体、液体、気体の三相が平衡状態を保って共存しうる唯一の点。

臨界点：その気体を液化できる最高の温度。



水の状態図

■気体の性質■

○絶対温度

…-273°Cを0とし、セルシウス温度と同じ間隔で目盛った温度。単位[K](ケルビン)

0K(正確には-273.15°C)をとくに絶対零度といい、これ以下の温度は存在しない。

絶対温度 T [K]とセルシウス温度 t [°C]との関係

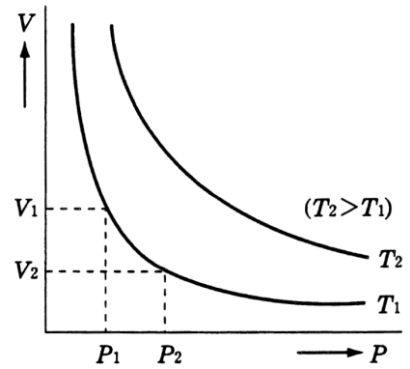
$$T = t + 273$$

○ボイルの法則

「温度が一定のとき、一定物質量の気体の体積 V は、
圧力 P に反比例する。」

$$PV = k \quad (k \text{ は温度が変わらなければ一定})$$

$$\rightarrow P_1V_1 = P_2V_2$$

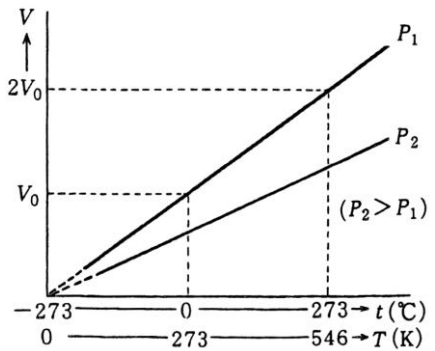


○シャルルの法則

「圧力が一定のとき、一定物質量の気体の体積 V は、
絶対温度 T [K]に比例する。」

$$\frac{V}{T} = k \quad (k \text{ は圧力が変わらなければ一定})$$

$$\rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



○ボイル・シャルルの法則

$$\frac{PV}{T} = k \quad (k \text{ は一定}) \rightarrow \boxed{\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}}$$

○気体の状態方程式

$$\boxed{PV = nRT} \quad (n[\text{mol}] : \text{物質質量}, R = 8.31 \times 10^3 [\text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})] : \text{気体定数}) \quad \text{※単位注意}$$

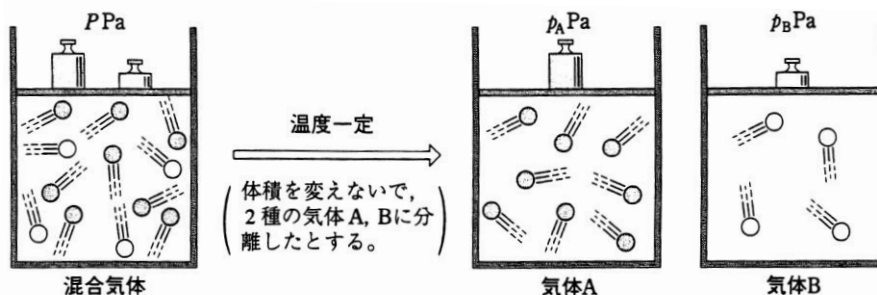
■混合気体の圧力■

○全圧と分圧

互いに化学反応しない2種の気体A, Bを混合したとき, 生じた混合気体の圧力を全圧, 各成分気体A, Bがそれぞれ単独で混合気体と同じ体積を占めたと仮定したときに示す圧力を各成分元素の分圧という。

絶対温度 T [K]で, 体積 V [L]の容器に気体Aが n_A [mol], 気体Bが n_B [mol]入っている混合気体があるとする。

混合気体: $PV = (n_A + n_B)RT$, 気体A : $P_A V = n_A RT$, 気体B : $P_B V = n_B RT$



- ・ドルトンの分圧の法則: $P = p_A + p_B$
- ・分圧比 $p_A : p_B =$ 物質比 $n_A : n_B$ (同体積のとき)
- ・体積比 $V_A : V_B =$ 物質比 $n_A : n_B$ (同圧力のとき)
- ・A の分圧 $p_A =$ 全圧 $P \times$ A のモル分率 $\frac{n_A}{n_A + n_B}$

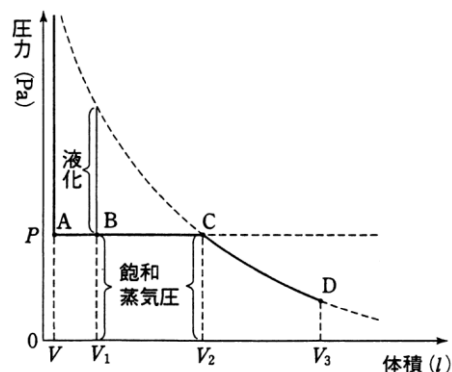
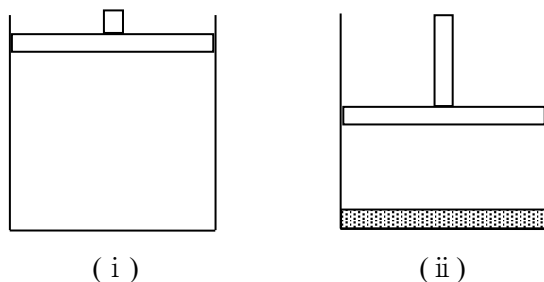
(モル分率: 混合気体の総物質量に対する成分気体A, Bの物質量の割合)

○平均分子量

2種類以上の異なる気体分子が, ある決まった割合で混合している場合, この混合気体が, ただ1種類の分子からなる単一の気体として扱うことができる。このときの仮想分子の見かけの分子量を平均分子量という。これを用いて計算をすると便利ことがある。

<例> 空気 (窒素の物質量: 酸素の物質量 = 4 : 1) の平均分子量は $28.0 \times \frac{4}{5} + 32.0 \times \frac{1}{5} = 28.8$

○揮発性液体の扱い



容器に入れた液体がすべて気化したと仮定して求めた圧力 P ，その温度における飽和蒸気圧を p' とする。

(i) $P < p'$ のとき

すべて気体として存在する。(蒸気は未飽和)

(ii) $P > p'$ のとき

液体が存在し，気液平衡となる。

■気体の溶解度■

○気体の溶解度

溶媒に接している気体の圧力が $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき，溶媒 1mL に溶解する気体の体積(mL)を，標準状態に換算して表したものを，

温度が高くなると，気体の溶解度が小さくなり，水に溶けていた空気が気体となって発生する。

・水に対する溶解度の違い

①常温・常圧で溶解度が 0.1mL 以下の気体 (H_2 , N_2 , O_2 , CO , CH_4 など)

比較的小さな無極性分子で，水に対する溶解度はかなり小さい。水中でも水分子と反応することなく，もとの分子の状態を保ったまま溶解している。液体の水には，水素結合によるかご状の空間がかなり多く残っており，この空間に気体分子がすっぽりと入り込む形で溶けていると考えられている。

②常温・常圧で溶解度が 1～数 mL 程度の気体 (CO_2 , Cl_2 , H_2S など)

水中で水分子と一部反応するが，多くは分子の状態を保ったまま溶解している。この水分子と反応した分だけ，①と比べて溶解度が大きくなる。

③常温・常圧で溶解度が非常に大きい気体 (NH_3 , HCl など)

水中で水分子と多く反応して電離し，分子の状態を保ったものは少ない。このような場合，水に対する溶解度は極めて大きくなる。

○ヘンリーの法則

溶解度が小さい気体の場合，一定温度で，一定量の溶媒に溶ける気体の物質質量(質量)は，その気体の圧力(分圧)に比例する。(着目した気体の溶解に関しては，他の気体の存在は全く無視して計算してよい。) ※圧力を 2 倍にしても体積は一定。(ボイルの法則より)

○密閉容器での気体の溶解度

たとえば、開放系の容器に入れた水への大気中の CO_2 の溶解を考える場合には、 CO_2 は大気中に多量にあるから、 CO_2 が溶解しても CO_2 の分圧は一定のままである。

一方、水の入った密閉容器に一定量の CO_2 を封入した直後は、 CO_2 の分圧が $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ であっても、 CO_2 が溶解するにしたがって CO_2 の分圧は減少していく。やがて、溶解平衡の状態に到達する。

<例題>

0°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気を水 1L に接したとき、溶解した酸素の質量とその分圧下での体積はどれだけか。ただし、空気は酸素と窒素の体積比 1 : 4 の混合物とし、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ の酸素は、 0°C で水 100mL に $7.0 \times 10^{-3} \text{ g}$ 溶けるものとする。

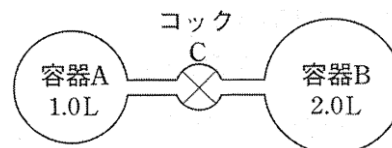
【解答】 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、水 1L では $7.0 \times 10^{-2} \text{ g}$ 溶ける。酸素の分圧は $2.02 \times 10^4 \text{ Pa}$ で、 $7.0 \times 10^{-2} \times 0.20 = 0.014 \text{ g}$ 溶ける。 $7.0 \times 10^{-2} \text{ g}$ の O_2 の体積は $22400 \times \frac{7.0 \times 10^{-2}}{32} = 49 \text{ mL}$ 。
 $2.02 \times 10^4 \text{ Pa}$ でも体積は 49mL である。

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

<第7回 予習問題>

【1】次の文章の [ア]～[オ] にあてはまる数値を有効数字2桁で求め、また、
[カ] にあてはまる文を記号 a～c から選べ。ただし、温度による容器の体積変化
および容器以外の内容積は無視する。また、気体はすべて理想気体であるとし、
 27°C での飽和水蒸気圧を $3.5 \times 10^3 \text{Pa}$ とする。

右図のようにコック C で連結された耐圧容器 A
(内容積 1.0 L) と B (内容積 2.0 L) がある。



いま、コックを閉じた状態で A にエタン 1.8 g，B に
酸素 8.0 g を入れ、ともに 27°C に保った。このとき、

A 内の圧力は [ア] Pa であった。次に、A，B を 27°C

に保ったままコック C を開け、両気体を混合した。やがて気体は同一組成となり、
エタンの分圧は [イ] Pa を示した。

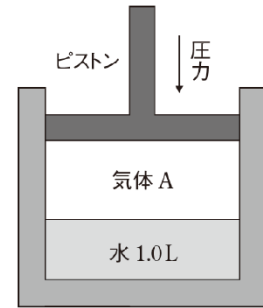
C を開け、A を 27°C ，B を 227°C に保った。十分時間が経過した後の B 内の圧力は
[ウ] Pa であり、このとき A 内には [エ] mol の気体が入っていた。

続いて C を開けたまま、A の温度を 227°C に上げ、A，B を同一の温度にした。
十分時間が経過した後、混合気体中のエタンを完全燃焼させた。燃焼後、 227°C で
A，B 内の物質はすべて気体であった。このとき、A，B 内の全圧は [オ] Pa である。

C を閉じ、A を 227°C に保ったまま、B の温度だけを 27°C に下げた。このとき、B 内には、
[カ： a. 液体の水が存在する。 b. 液体の水は存在しない。 c. 液体の水が
存在するか否かは、ここに与えられたデータからでは判断できない。]

(上智大)

【2】次の文章を読み、(1)～(2)の問いに答えよ。ただし、
 気体定数は $R=8.3\times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。



溶解度があまり大きくない気体では、「一定温度のもとでは一定量の液体に溶ける気体の物質量は、液体に接しているその気体の圧力に比例する」ことが知られている。この関係を (ア) の法則という。以下の気体 A は、この法則に従う理想気体とし、水の蒸気圧は無視できるものとする。

気体 A が温度 17°C 、圧力 $1.0\times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで水に溶けて平衡状態になったとき、水に溶けた気体 A の物質量は、水 1.0 L あたり $4.2\times 10^{-3} \text{ mol}$ であった。

図に示すような、滑らかに動くピストンが付いた密閉容器に 1.0 L の水と $2.0\times 10^{-2} \text{ mol}$ の気体 A のみを入れた。温度を 17°C に保ち、圧力を $2.0\times 10^5 \text{ Pa}$ にすると、水に溶けた気体 A の物質量は (イ) mol 、水に溶けずに残っている気体 A の体積は $2.0\times 10^5 \text{ Pa}$ では (ウ) L となる。

次に、この密閉容器全体の温度を 37°C に保って、圧力 $1.0\times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで平衡状態にした。このとき、水に溶けずに残っている気体 A の体積は 0.45 L となった。これより、 37°C において、圧力 $1.0\times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで 1.0 L の水に溶ける気体 A の物質量は、(エ) mol と求められる。

37°C において、すべての気体 A を水に溶解させるために必要な最低圧力は、(オ) Pa である。

(1) (ア) にあてはまる最も適切な選択肢を 1 つ選べ。

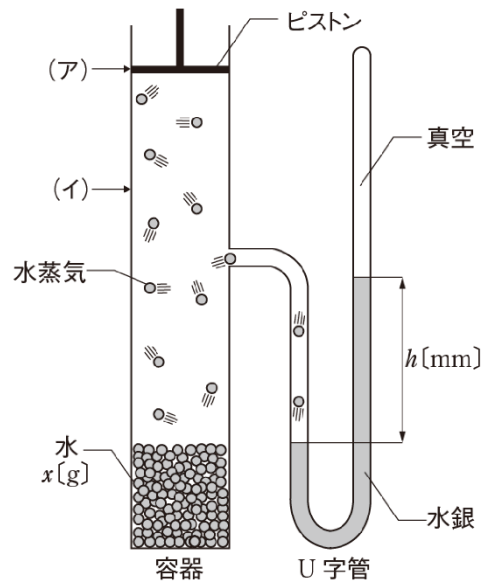
- ① ボイル ② ラウール ③ ヘス ④ ヘンリー
 ⑤ ドルトン ⑥ ファラデー ⑦ シャルル ⑧ アボガドロ

(2) (イ) から (オ) にあてはまる数値を有効数字 2 桁で答えよ。

(2016 年 東京理科大)

【3】 次の各問いに答えよ。

問1 図のような装置を組み立て、水銀気圧計によって水の飽和蒸気圧を測定した。U字管の一端は閉じてあり水銀柱の上部は真空である。もう一端は、水と水蒸気が気液平衡となっている容器につながれている。この容器の上部にはピストンが取り付けられており、ピストンは任意の位置で固定できる。はじめ、ピストンを図中(ア)の位置に固定し、装置全体の温度を 25°C に保った。このとき、U字管左右の水銀液面の差は h [mm] であり、容器内の液体の水の質量は x [g] であった。



(i)~(iv)のように実験条件を変えて新たな平衡状態に達したとき、 h および x は、はじめの状態からそれぞれどのように変化するか。最も適するものを下の①~③から選べ。同じ番号を何度用いてもよい。

実験条件

- (i) 装置全体の温度を 25°C に保ったまま、ピストンの位置を(イ)まで下げた。
 - (ii) ピストンの位置は(ア)のまま、装置全体の温度を 45°C にした。
 - (iii) ピストンの位置は(ア)のまま、装置全体の温度を 25°C に保ち、水に少量の NaCl を加えた。
 - (iv) ピストンの位置は(ア)のまま、装置全体の温度を 25°C に保ち、容器に空気を少量加えた。ただし、空気は水に溶けないものとする。
- ① 増える ② 減る ③ 変わらない

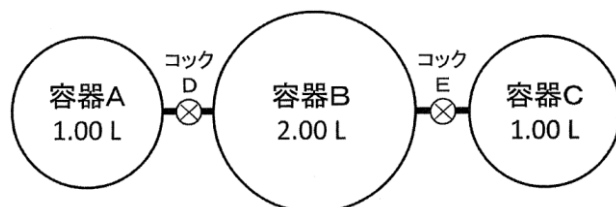
問2 一端を閉じた長い管に水をいれて倒立させたところ、水柱の上部に空間ができた。次の問い(i)~(iii)に答えよ。ただし、実験を行った 25°C での大気圧は 760 mmHg 、水の蒸気圧は 23.8 mmHg であり、水と水銀の密度はそれぞれ 1.00 g/cm^3 、 13.6 g/cm^3 とする。

- (i) 水の蒸気圧を無視すると、水柱の高さ[mm]はいくらか。有効数字3桁で答えよ。
 - (ii) 水の蒸気圧を考慮すると、水柱の高さは(i)の結果と比べてどうなるか。最も適するものを次の①~③から選べ。
 - (iii) 水の蒸気圧を考慮して求められる水柱の高さと、(i)で計算した水柱の高さの差[mm]はいくらか。最も近いものを次の①~⑤から選べ。
- ① 0 ② 24 ③ 32 ④ 240 ⑤ 320

(2016年 福岡大)

<演習問題>

【1】次の文章を読んで、問1～問5に答えよ。ただし、温度による体積変化や容器以外の体積は無視でき、封入した物質および生成物は理想気体であるとする。また、原子量は $N=14.0$ 、 $O=16.0$ 、 $Ar=40.0$ 、気体定数 $R=8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。



上の図のように容器 A (1.00 L) と容器 B (2.00 L) と容器 C (1.00 L) は細い管とコックで連結され、コック D およびコック E でそれぞれ区切られている。はじめにコック D とコック E をともに閉じた状態で容器 A に酸素 O_2 を $2.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、容器 B に一酸化窒素 NO を $1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、容器 C にアルゴン Ar を $4.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ になるように入れた。次にコック D およびコック E を同時に開けたところ、ゆっくりと反応が進行し、生成物として二酸化窒素を得た。このとき容器内のガスの組成はすべて均一になり、逆反応は進行せず、また二量体も生じなかった。また、操作はいずれも 37°C の一定温度に保って行われた。

- 問1 NO_2 が生成する化学反応の反応式を書け。
- 問2 コック D および E を開けた直後は反応が進行しないとすると、そのとき容器内の全圧は何 Pa になるか。有効数字 3 桁で答えよ。
- 問3 コック D および E を開け NO の反応率が 100% となり完全に NO がなくなった場合、全圧は何 Pa になるか。有効数字 3 桁で答えよ。
- 問4 NO の反応率が 100% になったとき、コック D および E を閉じて容器 B 内の気体の重量を測定した。反応後はコックを開ける前の容器 B 内の気体の重量に比べて何 g 重くなるか。有効数字 3 桁で答えよ。
- 問5 NO の反応率を横軸に、全圧を縦軸にとったときのグラフを作成せよ。

(2018 年 神戸大)

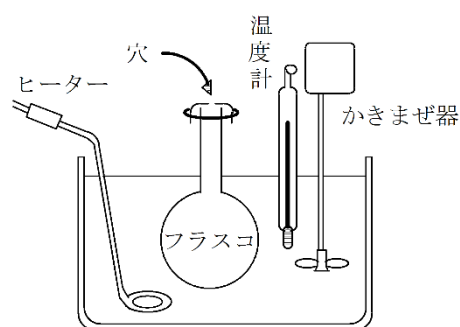
◆第8回 気体の性質②◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第8回 予習問題>

【1】四塩化炭素の分子量を求める試みとして行った以下の実験の記述を読み、後の各問いに答えよ。ただし、気体定数 R は $8.31 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ で、数値で答えるときの有効数字は3桁とせよ。また、四塩化炭素の沸点は 77°C である。

(a) 乾燥した丸底フラスコの口を小さなアルミはくで閉じ、これを輪ゴムで止めた。アルミはくの中央に針で小さな穴をあけ、全体の質量を測ったら 128.43g であった。



(b) 次に、このフラスコに四塩化炭素を約 4g 入れ、ただちに、もとのアルミはくと輪ゴムで閉じた。

(c) (b)のフラスコを 87°C に保たれた恒温槽に深く入れ、フラスコの底の液体が全部気化するのを待った。このとき、大気圧を測ったら $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ であった。

(d) (c)のフラスコを恒温槽から取り出し、まわりの水滴をよく拭いて、放冷した。

(e) 放冷後、アルミはくと輪ゴムをつけたまま(d)のフラスコの質量を測ったら 129.71g であった。

(f) (e)のフラスコから輪ゴムとアルミはくを取りはずし、内部の四塩化炭素を蒸発させてから、フラスコを水で満たした。この水をメスシリンダーに移し、フラスコの容積を測ったら 0.249L であった。

(1) (c)の過程で、アルミはくの穴から吹き出るものは何と何か。

(2) (d)で恒温槽から取り出すとき、フラスコの内部が四塩化炭素の気体で満たされていたと仮定し、さらにそれが理想気体であるとして、内部に残っていた四塩化炭素の物質量はいくらか。

(3) 上記の実験から四塩化炭素の分子量はいくらかと計算されるか。

(4) (d)で恒温槽から取り出すとき、フラスコの中が四塩化炭素の気体でほぼ満たされていたと考えてよい理由を書け。

(5) フラスコを恒温槽から取り出してから、ひょう量するまでの間に、内部に残った四塩化炭素が逃げていって困る。そのようなことはあまりないだろうと考えられるがそれはなぜか。

(6) (e)で、質量を測る前に、放冷するのはなぜか。

(1994年 学習院大)

【2】次の文章を読んで、問1～5に答えなさい。

理想気体 1mol の温度が T (K) で、圧力が P (Pa)、体積が V (L)、気体定数が R であるとき、

$$\boxed{\text{A}} = RT \quad \dots (1)$$

が成り立つ。式(1)では、分子自身には大きさが無く、分子間に引力が働かないと仮定されている。しかしながら、実在する気体では、この仮定は成り立たない。これに対して、ファンデルワールスは分子自身の体積と分子間に働く引力を考慮して式(1)を補正し、実在気体によくあてはまる状態方程式を導き出した。

今、1 mol の実在気体について考えてみる。実在気体の体積 V_r は、その分子自身の体積の影響を考慮し、分子自身の体積の効果を表す正の定数 b を用いることで、

$$V_r = \boxed{\text{ア}}$$

と表すことができる。

また、実在気体 1 mol について体積が小さくなるほど、分子間に働く引力は $\boxed{\text{B}}$ なる。この分子間に働く引力により、実在気体の圧力 P_r は理想気体の圧力に比べて $\boxed{\text{C}}$ なるため、分子間に働く引力の効果を表す正の定数 a を用いることで、 P_r は

$$P_r = \boxed{\text{イ}}$$

と表すことができる。

以上より、1 mol あたりの実在気体について P_r 、 V_r 、 a 、 b を用いることで、

$$\boxed{\text{D}} = RT \quad \dots (2)$$

が導き出される。この式(2)はファンデルワールスの状態方程式とよばれ、 a 、 b はファンデルワールスの定数とよばれている。

理想気体 1 mol では、式(1)の右辺と左辺との比は、常に 1 になる。この比は圧縮因子とよばれ、 Z で表す。

$$Z = \frac{\boxed{\text{A}}}{RT} = 1$$

しかし、実在気体については、式(1)の仮定が成り立たないため、 Z は 1 からずれることが知られている。図1は、ある実在気体の温度 T_1 (K) および T_2 (K)、 T_3 (K) における、圧力と Z との関係を表したグラフである。ただし、図1の温度および圧力範囲では気体状態であることは確認されている。

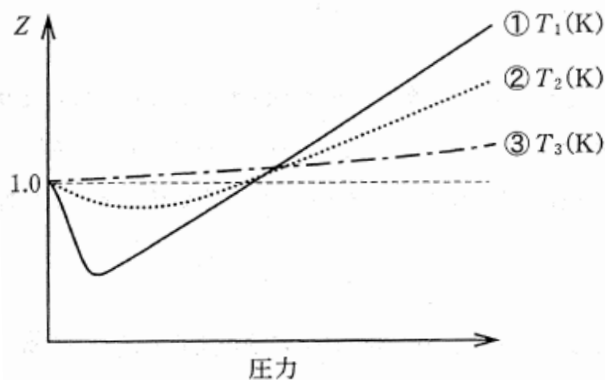


図1

問1 空欄 , にあてはまる式を以下の(a)~(j)の中から選び、
記号で答えなさい。

- (a) $V+b$ (b) $V-b$ (c) $V\times b$ (d) $V\div b$ (e) $b\div V$
(f) $P+\frac{a}{V_r^2}$ (g) $P-\frac{a}{V_r^2}$ (h) $P\times aV_r^2$ (i) $P+aV_r^2$ (j) $P-aV_r^2$

問2 空欄 ~ にあてはまる最も適切な語句または式を記入しなさい。

問3 図1より、曲線①~③は圧力が高いところで $Z=1$ からずれ、そのずれの程度は
温度により異なる。このときの温度 $T_1(\text{K})$, $T_2(\text{K})$, $T_3(\text{K})$ の関係を表す最も適切なものを
以下の(a)~(f)の中から選び、記号で答えなさい。

- (a) $T_1 < T_2 < T_3$ (b) $T_1 > T_2 > T_3$ (c) $T_2 < T_3 < T_1$
(d) $T_2 > T_3 > T_1$ (e) $T_3 < T_1 < T_2$ (f) $T_3 > T_1 > T_2$

問4 問3の解答の理由について、3つの語句(分子間力, 熱運動, 高温)をすべて
使用して、40字以内で説明しなさい。ただし、句読点も字数に含める。

問5 ある実在気体 1 mol, 27°C , 1L におけるファンデルワールスの定数 a と b の値が,
それぞれ $a=1.41\times 10^5 (\text{Pa}\cdot\text{L}^2)/\text{mol}^2$, $b=3.91\times 10^{-2}\text{L}/\text{mol}$ のとき、この実在気体の
圧力を式(2)を用いて、有効数字3けたで答えなさい。

(2013年 神戸大)

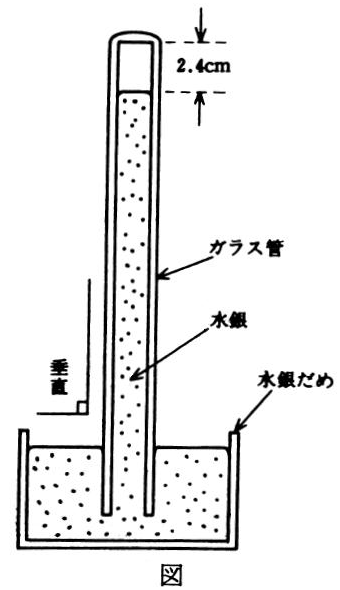
【3】次の文章を読んで、問1~3に答えよ。ただし温度は 27°C で一定とし、エタノール蒸気を理想気体とせよ。また 27°C のエタノールの飽和蒸気圧を 66 mmHg とせよ。

1 atm のもとで、一端を閉じた断面積 3.0 cm^2 のガラス管内に水銀を満たして水銀だめの中で倒立させたところ、管内の水銀面は図で示すように管底から 2.4 cm の位置で静止した。したがって水銀だめの水銀面から管底までの距離は cm である。

次に微量の液体エタノールをガラス管の下端からスポイトで注入したところ、十分に時間が経過したのち管内の水銀面は管底から cm の位置で静止した。またこのとき管内の水銀面上には液体エタノールが残っていた。これを状態Aとする。

続いて状態Aの装置全体を圧力調節容器内に移して徐々に減圧していったところ、 0.500 atm のもとで管内の水銀面上の液体エタノールは消えた。またこのとき管内の水銀面は管底から cm の位置にあった。これを状態Bとする。

さらに減圧を続けたところ、 atm のもとで水銀面が水銀だめの水銀面と一致した。これを状態Cとする。



- 問1 空欄(a)~(c)に適切な数字を入れよ。ただし数値は小数点以下1桁まで求めよ。
 問2 状態A~Cにおいてガラス管内に存在するエタノール蒸気はそれぞれ何 mol か、有効数字2桁で答えよ。
 問3 空欄(d)に適切な数値を入れよ。ただし数値は有効数字2桁で答えよ。

(1995年 神戸大)

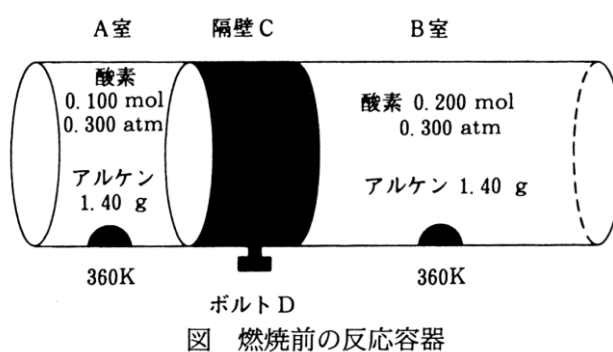
<演習問題>

【1】 次の文を読み，問 1～問 5 に答えよ。ただし，気体はすべて理想気体と仮定する。また，水素と炭素の原子量はそれぞれ 1.00 と 12.0 を用い，計算結果を有効数字 3 桁で記せ。問 3，問 4，問 5 については，計算式および答を書け。

アルケンの燃焼に伴う気体の圧力変化を調べるため，1)のような密閉反応容器(下図参照)を用いて，2)の反応物質と条件のもとで，実験〔I〕～〔IV〕を連続的に行う。

1) 反応容器：

隔壁 C で A 室と B 室に分割されている。隔壁 C はボルト D で固定されている。ボルト D をゆるめると，隔壁 C は気体が漏れることなく滑らかに動くことができる。



2) 反応物質と条件：

A 室と B 室には気体として酸素分子のみがそれぞれ 0.100 mol と 0.200 mol 入っていて，どちらも気体の圧力は 0.300 atm である。さらに，A 室，B 室には固体のアルケン C_nH_{2n} が 1.40 g ずつ入っている。

実験〔IV〕を除き，燃焼反応前後 A 室と B 室は常に一定温度 360 K に保たれている。固体のアルケン C_nH_{2n} の体積と蒸気圧は無視できるものとする。

実験：

- 〔I〕 隔壁を固定したまま，A 室で火花を発生させ，アルケン C_nH_{2n} を燃焼させる。
- 〔II〕 次に，隔壁を固定したまま B 室で火花を発生させ，アルケン C_nH_{2n} を燃焼させる。
- 〔III〕 この状態でボルト D をゆるめると隔壁 C が移動する。
- 〔IV〕 最後に，A 室の温度を 360 K に保ったまま，B 室の温度を変化させて隔壁を最初の位置に戻す。

- 問1 アルケンが完全燃焼するときの化学反応式を書け。 C_nH_{2n} の係数を1とせよ。
- 問2 実験〔I〕では、酸素分子は問1の反応式にしたがってすべて消費されて、
気体のみが生成したとする。その時、A室の気体の圧力は何 atm になるか。
- 問3 実験〔II〕では、アルケンは問1の反応式にしたがってすべて燃焼して、
気体のみが生成したとする。その時、B室の気体の圧力は何 atm になるか。
- 問4 実験〔III〕の結果、B室の体積はボルトをゆるめる前の何倍になるか。
- 問5 実験〔IV〕の結果、A室とB室の気体の圧力は何 atm になり、また、B室の
温度は何 K になるか。

(2000年 大阪大)

◆第9回 希薄溶液の性質◆

■固体の溶解度■

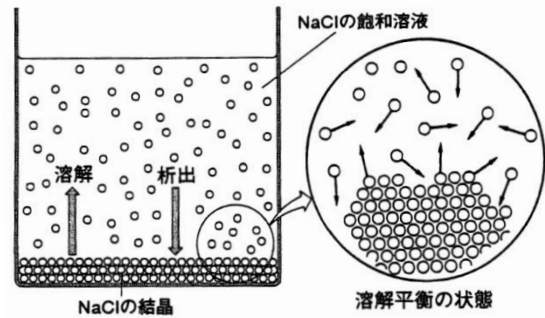
○溶解平衡

一定量の溶媒に溶けうる溶質の量には一定の限度がある。

飽和溶液：限度量まで溶質を溶かした溶液

不飽和溶液：まだ溶質が溶けうる溶液

溶解平衡：単位時間に結晶から水和イオンと
なって溶解していくイオンの数と、
析出する（溶液中から結晶に戻る）
イオンの数とがちょうど等しくなり、
見かけ上溶解が停止したような状態。



○固体の溶解度

固体の溶解度：溶媒 100g に溶けうる溶質の質量[g]の数値

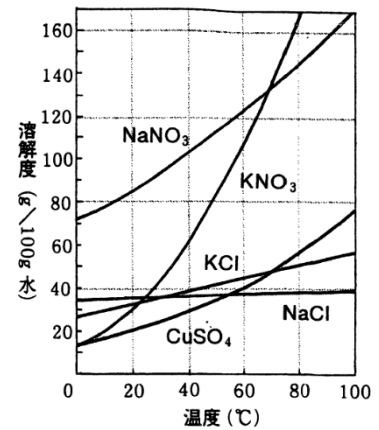
水和物の溶解度：水 100g に溶ける無水物の質量[g]の数値

（水和水をもつ結晶）

○溶解度の温度変化

溶解度曲線：溶解度の温度変化を示したグラフ

一般に、固体の溶解度は温度が高くなるほど増加する
ものが多く、その増加の程度は物質によりそれぞれ異なる。



○再結晶

不純物を少量含む混合物を溶媒に溶かし、再び結晶として沈殿させ、精製する方法。

【蒸気圧降下・沸点上昇・凝固点降下】

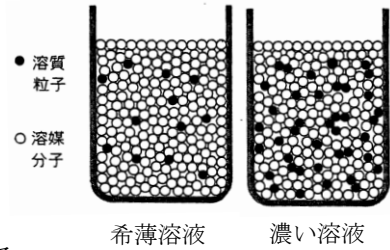
■希薄溶液の性質■

○希薄溶液

溶液の濃度が小さい溶液。溶質粒子を溶媒和するのに十分な量の溶媒分子が存在し、溶質粒子間の距離が大きい。

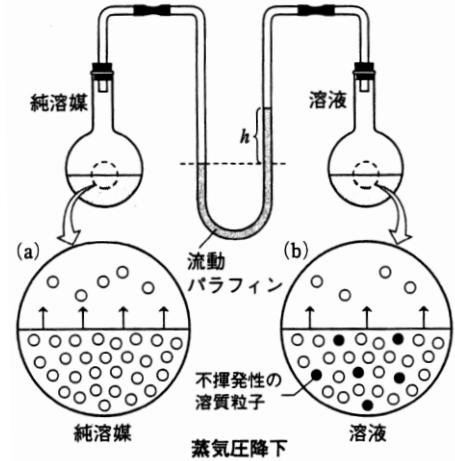
希薄溶液では溶媒の種類が同じであれば、溶質の種類に関係なく、溶けている溶質粒子の数、つまり濃度だけによって決まるという共通した性質（束一性）を示す。

濃厚溶液では、溶質粒子どうしが接近する機会が多くなり、溶質粒子間の相互作用の影響があらわれる。よって溶液は溶質の種類によりそれぞれ異なる性質を示す。



○蒸気圧降下

純粋な液体に不揮発性の物質を溶かして溶液(図(b))にすると、もとの純溶媒(図(a))に比べて蒸気圧が低くなる現象。

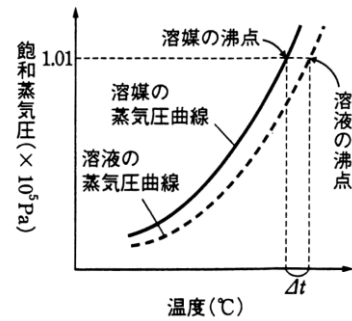


○沸点上昇

希薄溶液の沸点が、純溶媒の沸点よりも高くなる現象。

$$\Delta t \text{ (沸点上昇度)} = k_b m$$

(k_b [K · kg/mol] : モル沸点上昇…溶媒により異なる定数,
 m [mol/kg] : 質量モル濃度)



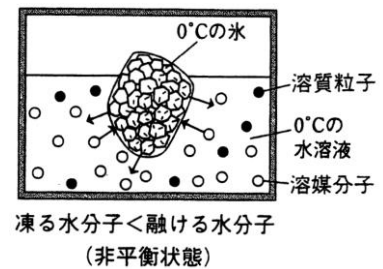
○凝固点降下

希薄溶液を冷却していくと、ある温度で溶液中の溶媒から先に凝固しはじめる。(溶媒と溶質がいっしょに凝固するのではない。) この温度をその溶液の凝固点といい、純溶媒の凝固点より低くなる。

$$\Delta t \text{ (凝固点降下度)} = k_f m$$

(k_f [K · kg/mol] : モル凝固点降下…溶媒により異なる定数,

m [mol/kg] : 質量モル濃度)



○溶質が電解質の場合

電解質溶液では、沸点上昇度・凝固点降下度 Δt は電離によって生じるイオンも含めた粒子の総物質質量（質量モル濃度）に比例する。

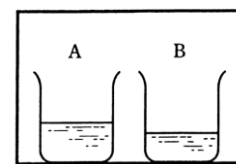
逆に、分子どうしが会合する場合、 Δt は会合により減少した溶質粒子の総物質質量（質量モル濃度）に比例する。

会合：2個以上の分子が共有結合以外の分子間相互作用により結合し、1個の分子のように行動する現象。

二量体：二分子の会合体（例： N_2O_4 など）

<例題>

水 500g に尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 7.5g を溶かした水溶液を入れたビーカーA と、水 300g にグルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 36g を溶かした水溶液を入れたビーカーB を、右図のように温度が一定に保たれている密閉容器に入れて放置した。長時間経つと、水はどちらのビーカーからどちらのビーカーに何 g 移っているか。



【解答】 尿素の水溶液は $\frac{7.5}{60} = 0.125 \text{ mol/kg}$ 。グルコースの水溶液は $\frac{36}{180} = 0.2 \text{ mol/kg}$ 。

蒸気圧降下の度合いは溶液が濃いほど大きい。そのため、蒸気圧の高い（溶液が薄い）ビーカーA から蒸気圧の低い（溶液が濃い）ビーカーB へ水蒸気が移動して凝縮する。このことが両液の蒸気圧が等しくなるまで、すなわち両液の質量モル濃度が等しくなるまで続く。いま、ビーカーA からビーカーB に水 $x[\text{g}]$ が移ったとすると、

$$\frac{\frac{7.5}{60}}{500-x} = \frac{\frac{36}{180}}{300+x} \quad \text{よって、} x \doteq 1.9 \times 10^2 \text{g}$$

<例題>

水 200g にグルコース 3.6g を溶解した水溶液の凝固点は -0.19°C であった。また、水 500g にある非電解質 3.0g を溶かした水溶液の凝固点も -0.19°C であった。この非電解質の分子量はいくらか。

【解答】 $\Delta t = k_f \cdot m$ より $0.19 = k_f \times \frac{3.6}{200} \quad \therefore k_f = 1.9$

よって分子量を M とすると、 $0.19 = 1.9 \times \frac{3.0}{500} \quad \therefore M = 60$

<例題>

200gの水に5.85gの塩化ナトリウム NaCl を溶解させたところ、その水溶液の沸点は $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ のもとで 100.52°C になった。スクロース 0.100mol を 1.00kg の水に溶かした水溶液の沸点は何 $^\circ\text{C}$ になるか。

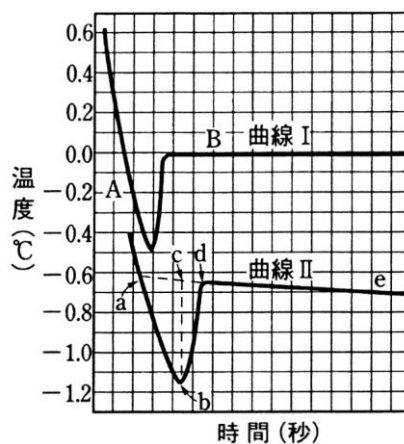
【解答】 NaCl の質量モル濃度は $\frac{\frac{5.85}{58.5}}{0.200} = 0.500 \text{mol/kg}$

NaCl は水溶液中で Na^+ と Cl^- に完全電離するので、 $0.52 = k_b \times 2 \times 0.500$ より $k_b = 0.52 [\text{K} \cdot \text{kg/mol}]$ となるので、 $\Delta t = 0.52 \times 0.100 / 1.00 = 0.052 \text{K}$ となるので、沸点は 100.052°C

<例題>

曲線 I は純粋な水、曲線 II は尿素（分子量 60）
2.0g を水 100g に溶かした溶液を冷却したときの
温度変化を表している。

- (1) 曲線 I の A, B では水はどのような状態（三態）
になっているか。
- (2) 曲線 II の a~b の冷却状態を何というか。
- (3) 曲線 I の B 付近では、冷却しているにもか
かわらず温度は一定である。その理由を記せ。
- (4) 曲線 II で正しい凝固点を示すのは a~d のどの
点か。その記号と温度を示せ。
- (5) 曲線 II では曲線 I と異なり、d~e が右下がり
になっているのはなぜか。
- (6) 水 1kg に尿素 1mol が溶けている溶液の凝固点降下度はいくらか。



- 【解答】 (1) A : 水（液体）、B : 水と氷（液体と固体が共存）
 (2) 過冷却
 (3) 水が凝固するときは、融解熱と同量の凝固熱を放出するため、冷却しても温度は下らない。
 (4) a, -0.62°C
 (5) 氷が生じると溶液の濃度が次第に大きくなるので、凝固点が下がっていく。

(6) 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 60$ より $\frac{2.0}{60} = \frac{1}{3} \text{mol/kg}$

よって、 $0.62 = K_f \times \frac{1}{3}$ より $K_f \doteq 1.9 \therefore 1.9 \text{K}$

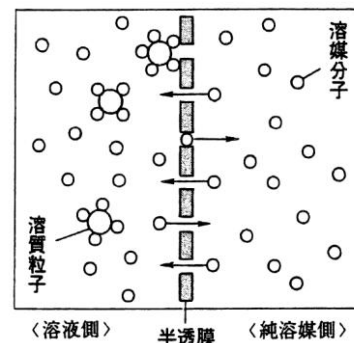
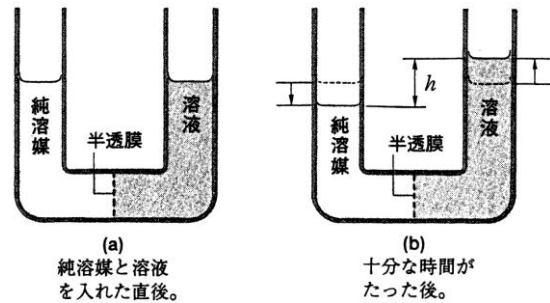
■浸透圧■

○半透膜

小さな溶媒分子は通すが、大きな溶質粒子は通さないという選択性をもつ膜。

○浸透圧

浸透：右図(a)のように、中央を半透膜で仕切られたU字管の左右に、溶液と純溶媒を液面の高さが等しくなるように入れる。しばらく放置すると、溶媒分子が半透膜を通り抜けて、溶液側へ侵入してくる。(単位時間あたり溶液側から溶媒側へ出ていく溶媒分子の数<lt溶媒側から溶液側へ入ってくる溶媒分子)



平衡状態：図(a)の状態からしばらく放置すると、最終的

には、図(b)のように溶液側の液面は $\frac{h}{2}$ だけ上昇

し、純溶媒側の液面は $\frac{h}{2}$ だけ下降し、左右の

液面差が h になったところで生じる圧力が液面を押し下げる。溶媒分子が半透膜を浸透する

圧力(浸透圧) = 両方の液面の差 h によって生じる圧力
 となったとき、平衡状態となる。

(単位時間あたり溶液側から溶媒側へ出ていく溶媒分子の数
 = 溶媒側から溶液側へ入ってくる溶媒分子)

ファンツホッフの法則

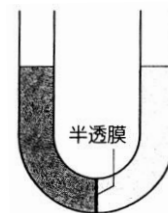
$$\Pi V = nRT \text{ または } \Pi = CRT$$

Π [Pa] : 浸透圧, V [L] : 溶液の体積, n [mol] : 溶質の物質質量, C [mol/L] : 溶液のモル濃度, R [Pa · L / K · mol] : 8.3×10^3 (気体定数), T [K] : 溶液の絶対温度,

※溶質が電解質の場合、溶液の電離度に応じて溶質粒子の数が増加するため、電離式を書いて溶質粒子(分子やイオン)の総物質質量を考える。

<例題>

1.34g のデンプンを含む水溶液 10.0mL をつくった。右図のような断面積 1.0cm^2 の U 字管の中央に水分子だけを通す半透膜をおき、左側にこのデンプン水溶液を、右側に液面の高さが同じになるように純水を入れた。温度 300K で十分な時間放置したところ、液面の高さの差が 6.8cm になった。大気圧は $1.00 \times 10^5 \text{Pa}$ 、デンプン水溶液の密度は、常に 1.0g/cm^3 とする。



- (1) 液面が上昇するのは、U 字管の左右どちら側か。
- (2)十分に時間が経過したのちのデンプン水溶液の浸透圧は何 Pa か。ただし、 $1.00 \times 10^5 \text{Pa}$ は 76cm の水銀柱による圧力と等しく、水銀の密度は 13.6g/cm^3 である。
- (3)十分に時間が経過したのちの、デンプン水溶液の体積は何 mL か。
- (4) 浸透圧 Π は、気体定数を比例定数として、水溶液のモル濃度と絶対温度に比例する。このデンプンのモル質量は、何 g/mol になるか。
- (5) 溶液の温度を高くすると、左右どちらの液面が上昇するか。

【解答】(1) 左

(2) $1.00 \times 10^5 \text{Pa}$ は水銀柱で 76cm 分の圧力である。このとき、単位面積あたりの質量は、 $13.6 \times 76\text{g/cm}^2$ となる。一方、6.8cm の液柱の質量は $6.8 \times 1.0 = 6.8\text{g}$ であり、この質量が 1.0cm^2 に加わるので、単位面積あたりの質量は、 $6.8 \div 1.0 = 6.8\text{g/cm}^2$ である。

$$\text{よって浸透圧は、} 1.00 \times 10^5 \times \frac{6.8}{13.6 \times 76} = 6.57 \times 10^2 \text{Pa}$$

(3) 液面の高さの差が 6.8cm となるには、その半分の 3.4cm の高さに相当する $1.0 \times 3.4\text{mL}$ の水が移動すればよい。よって、求める体積は、 $10.0 + 1.0 \times 3.4 = 13.4\text{mL}$

(4) デンプンのモル質量を $M [\text{g/mol}]$ とすると、

$$6.57 \times 10^2 \times 13.4 \times 10^{-3} = \frac{1.34}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad \text{よって } M = 3.78 \times 10^5 \text{g/mol}$$

(5) $\Pi V = nRT$ より温度が高くなると、浸透圧は大きくなる。よって、液面差が大きくなるので、左

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

<第9回 予習問題>

【1】右表は、ある温度における水 100 g に溶ける溶質の最大質量 [g]を示したものである。この表の数値をもとに、以下の問いに答えよ。それぞれの化合物の式量または分子量は、 $\text{KNO}_3=101$ ， $\text{KCl}=74.5$ ， $\text{CuSO}_4=160$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=132$ ， $\text{H}_2\text{O}=18.0$ とする。計算結果は有効数字3桁で示せ。

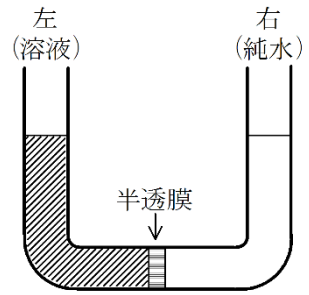
| 溶質 \ 温度 | 0°C | 10°C | 20°C | 40°C |
|------------------------------|------|------|------|------|
| KNO_3 | 13.3 | 22.0 | 31.6 | 63.9 |
| KCl | 28.1 | 31.2 | 34.2 | 40.1 |
| CuSO_4 | 14.0 | 17.0 | 20.2 | 28.7 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 29.3 | 29.6 | 30.0 | 30.9 |

- 40°Cの飽和硝酸カリウム溶液 100 g を 10°Cまで冷却した。このとき析出する硝酸カリウムの質量を求めよ。
- 20°Cの30.0%（質量パーセント濃度）塩化カリウム溶液をつくることはできるか。理由をあげて答えよ。
- 20°Cで水 1000 g を使って硫酸銅(II)飽和溶液をつくるのに必要な硫酸銅(II)五水和物の質量を求めよ。
- 20°Cの水 100 g に、結晶水を含まない各溶質 1 g を溶かした3つの溶液がある。
(A) 硝酸カリウム溶液 (B) 塩化カリウム溶液 (C) 硫酸アンモニウム溶液
これらの溶液を冷却したときに最も低い温度で凍るのはどれか。(A)～(C)の記号で答えよ。また、その理由も書け。

(1999年 鳥取大)

【2】炭素，水素および酸素のみからなる非電解質がある。
これを元素分析したところ， $C=40.0\%$ ， $H=6.6\%$ および
 $O=53.4\%$ であった。

いま，この物質 6.0 mg を純水に溶解して 100 mL とし，
右図に示すような左右対称の U 字管(内側の断面積は 1 cm^2
であり，中央部を半透膜で仕切る)の左側にこの溶液を全部入れ，
右側に純水 100 mL を入れた。その後， 27°C でしばらく
放置したら平衡となり，左右の液位に 8 cm の差が生じた。



[注意] 計算に必要なならば次の数値を用いよ。原子量： $C=12$ ， $H=1.0$ ， $O=16$ ，
気体定数 $R=8.3\times 10^3\text{ L}\cdot\text{Pa}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ，また， $1.0\times 10^5\text{ Pa}$ は 1034 cm の水柱の示す圧力に
等しいとする。さらに，溶液が希薄なために，その比重は純水に等しいものとする。

- (1) 平衡時においては液位は左と右でどちらが高いかを示せ。
- (2) なぜ液位に差が生じたかを，15 字以内で記せ。
- (3) 液位に 8 cm の差が生じたときの左側の溶液の濃度を求めよ。ただし，単位は g/L とし，解答は小数点以下 4 桁目を四捨五入して表せ。
- (4) この非電解質の組成式を記せ。
- (5) この非電解質の分子量および分子式を求めよ。ただし，分子量は小数点以下を切り捨てよ。
- (6) 溶質および溶媒を加えたりあるいは減らしたりしないで，平衡における液位を同じにするにはどのようにすればよいか。25 字以内で記せ。

(1993 年 山形大)

【3】不揮発性の塩の希薄水溶液に関する次の文章を読み、問1から問3に答えよ。
ただし、解答に際して数値の有効数字は2桁とせよ。

塩化ナトリウム(NaCl)の結晶を水に溶解させる過程を考える。結晶を水に浸すと結晶中のイオン、 Na^+ と Cl^- が結晶を離れ、水中を拡散し、やがて一様となる。塩化ナトリウムや水酸化カリウムのように水に溶けて電離する物質を「ア」という。水分子の中の酸素原子は「イ」の電荷を帯び、水素原子は「ウ」の電荷を帯びているので、「ア」の水溶液では、水分子とイオンの間に静電的な引力がはたらく。例えば、負の電荷をもつイオンに対しては、水分子の中の「エ」原子が取り囲むことによって静電的に安定化する。このような現象を「オ」という。

塩化ナトリウムを水に溶かすと、水溶液の蒸気圧は純水の蒸気圧よりも低くなる。a)これを蒸気圧降下という。また、純水は 0°C で凝固して氷になるが、塩化ナトリウムの水溶液は 0°C になっても凝固しない。このように溶液の凝固点は純粋な溶媒の凝固点よりも低くなる。b)これを凝固点降下という。

問1 「ア」から「オ」に入る適切な語句を書け。

問2 下線部 a)について、塩の水溶液の蒸気圧降下に関する次の文を読み、以下の問いに答えよ。ただし、塩は水溶液中で完全に電離するものとする。

塩が溶けている希薄水溶液の蒸気圧 P は、純水の蒸気圧を P_0 、溶媒とイオンの物質量をそれぞれ N 、 $n[\text{mol}]$ とすると、 $P = \frac{N}{N+n}P_0$ の関係にあることが

知られている。これをラウールの法則という。純水と水溶液の蒸気圧の差(蒸気圧降下)を ΔP とすると、 $\Delta P = P_0 - P = \left(1 - \frac{N}{N+n}\right)P_0 = \frac{n}{N+n}P_0$

と表せる。ここで、希薄水溶液では $n \ll N$ なので、 $N+n \approx N$ とすると、

$$\Delta P = \frac{n}{N}P_0 \text{ となる。}$$

- (1) 塩化ナトリウム 0.585g を 180g の純水に溶かした水溶液の蒸気圧降下を純水の蒸気圧 P_0 を用いて表せ。
- (2) 18.0g の純水が入ったビーカーA、Bに、それぞれ塩化ナトリウムを 0.0585g、0.0293g 加え、水に溶解させた。これらを図1に示すように容器内に収めて密封した。しばらく放置すると、2つの水溶液の蒸気圧が等しくなり、2つのビーカーの水の量は変化しなくなった。このとき、ビーカーA、B内の水の質量[g]はいくらか、数値を書け。計算の過程も記せ。なお、各溶質は完全に電離し、容器内の液体の水はビーカーの中のみ存在し、水蒸気として存在する水の物質量は液体の水の物質量と比べて無視できるものとする。

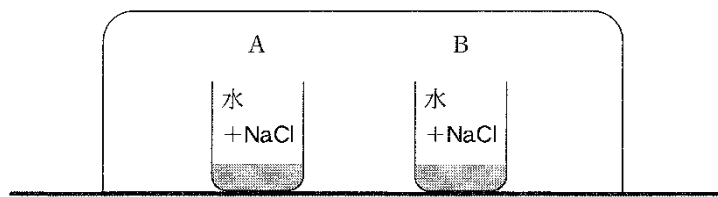


図1 密封容器

(3) (2)と同様に、18.0gの純水が入ったビーカーC、D、Eを用意し、ビーカーCおよびDに、それぞれ塩化ナトリウムを0.0585g、塩化カルシウムを0.111g加え、水に溶解させた。これらを図2に示すように容器内に収めて密封した。しばらく放置すると、それぞれのビーカーの水の量に変化しなくなった。このとき、ビーカーC、D、E内の水の質量[g]はいくらか、数値を書け。なお、容器内の液体の水はビーカーの中のみ存在し、水蒸気として存在する水の物質量は液体の水の物質量と比べて無視できるものとする。

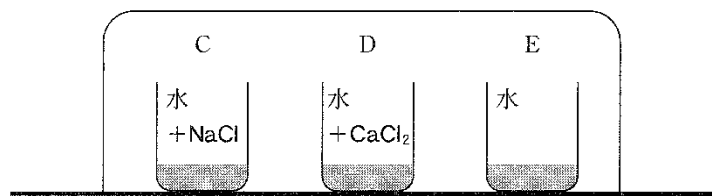


図2 密封容器

問3 下線部b)の塩化ナトリウム水溶液の凝固点降下に関する以下の問いに答えよ。

(1) 200gの純水に塩化ナトリウム0.585gを溶かした水溶液がある。図3は、その水溶液の冷却曲線である。水溶液の凝固点は図3の T_A から T_D のうちどの温度か。解答用紙の記号を○で囲め。ただし、塩化ナトリウムは水溶液中で完全に電離するものとする。

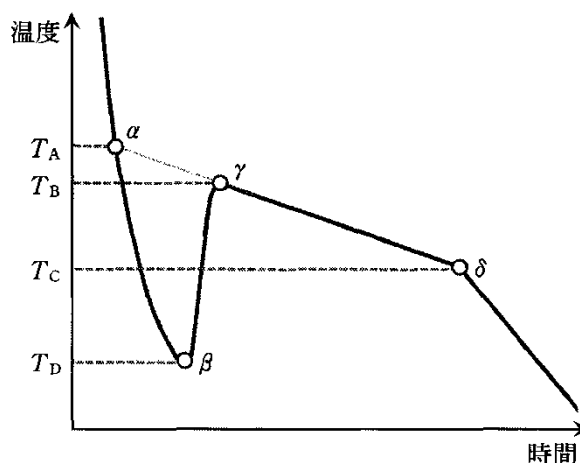


図3 塩化ナトリウム水溶液の冷却曲線

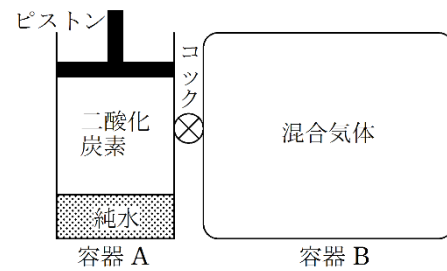
(2) 図3で凝固が始まる点は、 α から δ のうちどの点か答えよ。
 (3) (1)の塩化ナトリウム水溶液が、液体から固体へ変化する過程では、水溶液中に固体と液体が共存する。この過程で固体の質量が100gになったとき、水溶液の質量モル濃度[mol/kg]はいくらか。その数値を書け。

(2012年 東北大一後期)

<演習問題>

【1】次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

図に示すように、容器Aと容器Bがコックによって連結されている。容器Aにはピストンが付いており、内部の容積を変化させることができる。



容器Bの容積は10Lであり、容積は圧力により変化しない。コックを閉じた状態で、容器Aには0.20 molの気体の二酸化炭素と1.0 Lの純水が入っており、容器Bには窒素、酸素、二酸化炭素からなる混合気体が入っている。容器内の温度は、いずれも7°Cに保たれている。

ただし、コックのある部分の容積は無視できるとする。容器Aと容器Bの内部の温度は、変化しないものとする。ヘンリーの法則が成立するものとし、気体の溶解による水の体積変化は無視できるものとする。全圧に対する水蒸気圧は無視できるものとし、気体はすべて理想気体と考え、気体定数は $R=8.3\times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 、原子量は $C=12$ 、 $N=14$ 、 $O=16$ とする。また7°Cにおいて二酸化炭素の圧力が $1.0\times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、水1.0 Lに溶解する二酸化炭素の体積は、標準状態の体積に換算すると1.12 Lである。

- (1) ヘンリーの法則とはどのような法則か、説明せよ。
- (2) コックを閉じた状態で、容器Aの二酸化炭素をすべて溶かすには、最低どれだけの圧力をかければよいか。
- (3) コックを閉じた状態で、容器Aの圧力を $2.0\times 10^5 \text{ Pa}$ になるようにピストンを調節した。このとき容器Aの中の二酸化炭素の体積はいくらか。
- (4) 容器Bに入れた混合気体の質量は30 gであり、全圧は $2.1\times 10^5 \text{ Pa}$ 、窒素の分圧は $0.70\times 10^5 \text{ Pa}$ であった。コックを閉じた状態で、容器Bにおける二酸化炭素の分圧を求めよ。
- (5) 容器Aの内部の二酸化炭素の体積が2.1 Lになる位置でピストンを固定し、コックを開いた。十分な時間が経過し、平衡に達した後、容器内の圧力はいくらになるか。ただし、窒素と酸素の水に対する溶解は無視できるものとする。

(2008年 横浜市立大)

【2】次の文を読んで、問1～問4に答えよ。

純粋な液体（溶媒）に第二の物質（溶質）を溶かした溶液を冷却すると、この溶液は純溶媒の場合よりも低い温度で凝固する。この現象を凝固点降下といい、純溶媒の凝固点 T_0 と溶液の凝固点 T との差 ΔT ($=T_0 - T$) を凝固点降下度という。希薄な溶液の凝固点降下度 ΔT は、溶媒の種類に依存するが溶質の化学的性質・種類には無関係であり、溶質（分子・イオンなど）の物質質量に比例するので、溶質が解離や会合（複数の分子が共有結合以外の分子間相互作用によって結合し、1個の分子のようにふるまう現象）を起こす場合は、反応後の溶質の物質質量に比例する。以下では、溶質は溶媒と化学反応を起こさないものとして、凝固点降下の現象を考察する。

最初に、一種類の溶質が純溶媒に溶解した希薄な溶液中で、この溶質が解離や会合を起こさない場合を考えてみよう。この溶液の凝固点降下度 ΔT は、溶媒のモル凝固点降下を k_f [$\text{K} \cdot \text{kg/mol}$] とし、溶質の質量モル濃度を m [mol/kg] とすると、(1)式で与えられる。

$$\Delta T = k_f m \quad (1)$$

また、溶媒および溶質の質量をそれぞれ W_0 [g]、 W_1 [g] とすると、(1)式から溶質のモル質量 M [g/mol] を表す(2)式が得られる。

$$M = \boxed{\text{ア}} \text{ [g/mol]} \quad (2)$$

したがって、凝固点降下度 ΔT の測定値から(2)式を用いて溶質のモル質量 M を決定することができる。同じ質量の溶質による凝固点降下度は、溶質のモル質量が {a : ①大きい, ②小さい} ほど小さくなる。

次に、溶質が溶液中で会合反応を起こす場合を考える。この場合、凝固点降下度の測定のみからその物質のモル質量を決定することは困難であるが、その物質のモル質量が既知であれば、凝固点降下度の測定から会合反応の平衡定数を求めることができる。一例として、1.0kg の溶媒に m_0 [mol] の溶質 A を溶解したとき、A の分子が反応(3)によって会合し、二分子の会合体（二量体） A_2 を形成する場合を考えてみよう。



この場合、分子 A の会合度（二量体を形成した分子 A の数と溶媒に溶解したすべての分子 A の数の比）を α とすると、平衡状態における A と A_2 の質量モル濃度は m_0 と α を用いてそれぞれ $m_0(1 - \alpha)$ [mol/kg]、 $\boxed{\text{イ}}$ [mol/kg] と表される。したがって、分子 A が会合している場合の溶液の凝固点降下度を ΔT とし、分子 A がまったく会合しないと仮定して計算した凝固点降下度を ΔT_0 とすると、相対凝固点降下度 ($\Delta T / \Delta T_0$) と会合度 α の関係は(4)式で与えられる。

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \boxed{\text{ウ}} \quad (4)$$

また、反応(3)の平衡定数 K_3 [kg/mol] は m_0 と α を用いると(5)式で表される。

$$K_3 = \boxed{\text{エ}} \text{ [kg/mol]} \quad (5)$$

これらの式から、溶媒に溶かした A の物質質量が増加すると、会合度 α は {b : ①減少, ②増大} し、相対凝固点降下度の値は

{c : ①1/3, ②1/2, ③2/3, ④3/4, ⑤4/3, ⑥3/2} に近づくことが予測される。

ベンゼンを溶媒として安息香酸による凝固点降下度を測定すると、その測定値は安息香酸のモル質量から予想される値よりも {d : ①大きい, ②小さい}。これは、

上で述べたように(3)式の会合反応が起こるためである。安息香酸がベンゼン中で二量体を形成しやすい理由として、次のようなことが考えられる。すなわち、安息香酸の分子は極性の {e : ①大きな, ②小さな} オ基を有するので、ベンゼンのような極性の {f : ①大きな, ②小さな} 溶媒中では、2個の安息香酸分子の オ基が互いに カ結合で結合してエネルギー的により安定な二量体を形成するからである。

問1 ア～カにそれぞれ適切な式または語句を記入せよ。

問2 { a } ～ { f } について適切な語句または数値を選び、その番号で答えよ。

問3 1.0kg の溶媒に 5.0×10^{-3} mol の溶質 A を溶解した (初期濃度 5.0×10^{-3} mol/kg) ときの会合度は 0.50 であった。会合度が 0.80 となるときの溶質 A の初期濃度[mol/kg] を求め、有効数字 2 けたで答えよ。ただし、平衡定数は一定とする。

(2005 年 京都大)

◆第10回 無機イオン分析◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第10回 予習問題>

【1】 Na^+ ， Ag^+ ， Zn^{2+} ， Ba^{2+} ， Fe^{3+} イオンを含む硝酸水溶液がある。この溶液を用いて以下に示す実験(a)～(b)を行い，各イオンを分離した。これらの実験結果を読んで，(1)～(6)に答えよ。ただし，計算問題は計算過程を示し，有効数字3桁で解答せよ。

- (a) この溶液に硫化水素を吹きこむと，沈殿〔ア〕が生成した。ろ過によって分離した沈殿は，硝酸を加えて加熱すると溶解した。この溶液にアンモニア水を加えていくと，初めに〔イ〕が沈殿するが，さらに加えるとイオン〔ウ〕を生じて溶けた。
- (b) 沈殿〔ア〕を分離したろ液を，いったん煮沸により硫化水素を除いてから①濃硝酸を数滴加え，さらにアンモニア水を加えると沈殿〔エ〕が生成した。ろ過によって分離した沈殿を塩酸で溶かし，イオン〔オ〕を含む水溶液を加えると濃青色沈殿を生じた。
- (c) 沈殿〔エ〕を分離したろ液に硫化水素を吹きこむと〔カ〕が沈殿した。
- (d) 沈殿〔カ〕を分離した②ろ液に硫酸を加えると〔キ〕が沈殿した。
- (e) 沈殿〔キ〕を分離したろ液中にイオン〔ク〕が残っていることを，〔ケ〕の実験で確認した。
- (1) 沈殿〔ア〕と〔イ〕，イオン〔ウ〕を化学式で示せ。
- (2) ①の下線で示した操作はどのような目的で行うのか。30字程度で書け。
また，沈殿〔エ〕とイオン〔オ〕を化学式で示せ。
- (3) 沈殿〔カ〕を化学式で示せ。
- (4) 沈殿〔キ〕を化学式で示せ。
- (5) 難溶性塩である沈殿〔キ〕では，水に溶けて電離している状態における陽イオンと陰イオンの濃度の積 (K_{sp}) が常に一定であり， $K_{\text{sp}} = 1.11 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ と求められている。②の下線で示した操作で得た溶液の体積を 0.100L とし，硫酸イオンの濃度を $1.00 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ であるとする。もし，溶液の体積が同じで，硫酸イオン濃度を $1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ と高濃度にすれば，さらに何 g の〔キ〕が析出するかを求めよ。ただし，溶液中の他のイオン種は， K_{sp} の値に影響を及ぼさないものとする。
- (6) イオン〔ク〕を化学式で示せ。また，実験〔ケ〕の名称を記し，どのような操作を行い，どのような現象がおこることによってイオン〔ク〕の判定が行えるかを 30字程度で書け。

(2003年 大阪大)

【2】 次の各問いに答えよ。

水溶液 A, B, C, D, E は, 次の (1) ~ (5) の水溶液のいずれかである。

各水溶液を同定するため以下の実験を行った。

(1) 0.1mol/L 塩酸

(2) 0.1mol/L 硫酸

(3) 0.1mol/L 塩化ナトリウム水溶液

(4) 0.1mol/L 塩化亜鉛水溶液

(5) 0.1mol/L 炭酸ナトリウム水溶液

〔実験 1〕 A~E のすべての水溶液に塩化バリウム水溶液を加えたところ, A, B のみに白色沈殿が生じた。

〔実験 2〕 C, D, E に硝酸銀水溶液を加えるとそれぞれに白色沈殿が生じた。

〔実験 3〕 A, D に B を加えるとそれぞれに気泡の発生が認められた。

〔実験 4〕 C にアンモニア水を少しずつ加えていくと, 白色沈殿が生じ, さらにアンモニア水を加えていくと, この白色沈殿は溶けた。

以下の問いア~オに答えよ。

〔問〕

ア 実験 1 における沈殿反応の化学反応式を A と B それぞれについて記せ。

ただし, それぞれの反応式が A と B のいずれの場合であることを明示せよ。

イ 実験 2 で生じた白色沈殿は同じ化合物であった。その化学式を答えよ。

ウ 実験 3 において, D に B を加えて発生した気体の化学式を答えよ。

エ 実験 4 において, 白色沈殿が溶けた反応の化学反応式を記せ。

オ A~E はそれぞれ (1) ~ (5) のどれに対応しているか。解答用紙に下のような解答欄を作成して答えよ。

| A | B | C | D | E |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |

(1999 年 東京大)

【3】次の実験1, 2をそれぞれ行った。問1~9に答えなさい。

実験1 硫酸銅(Ⅱ)五水和物を加熱すると、段階的に水和水(結晶水)を失った後、分解する。〔操作1〕でその様子を調べた後、〔操作2〕で加熱の仕方を変えることにより二種類の試料を作った。なお、実験に用いた硫酸銅(Ⅱ)五水和物の結晶は、あらかじめ細かく砕いた。

〔操作1〕硫酸銅(Ⅱ)五水和物の結晶を100.0mgとり、空气中で一定の速度でゆっくり温度を上げながら試料の質量が変化する様子を調べた。その結果を図に示す。この実験後の試料は 色であった。

〔操作2〕硫酸銅(Ⅱ)五水和物を以下の方法で加熱し、試料A, Bを得た。

試料A: 結晶をビーカーに入れ、ガスバーナーを用いて小さな炎でおだやかに加熱した。しばらく加熱した後、ガスバーナーを止めて試料を観察すると、この試料はうすい青色であった。

試料B: 結晶をビーカーに入れ、ガスバーナーを用いて少し大きな炎でおだやかに加熱した。しばらく加熱した後、ガスバーナーを止めて試料を観察すると、この試料は 色であった。

〔操作3〕試料AとBをそれぞれ100.0mgとり、〔操作1〕と同様に空气中で一定の速度でゆっくり900℃まで加熱した。その結果、試料Aは44.8mgに、試料Bは49.8mgになった。

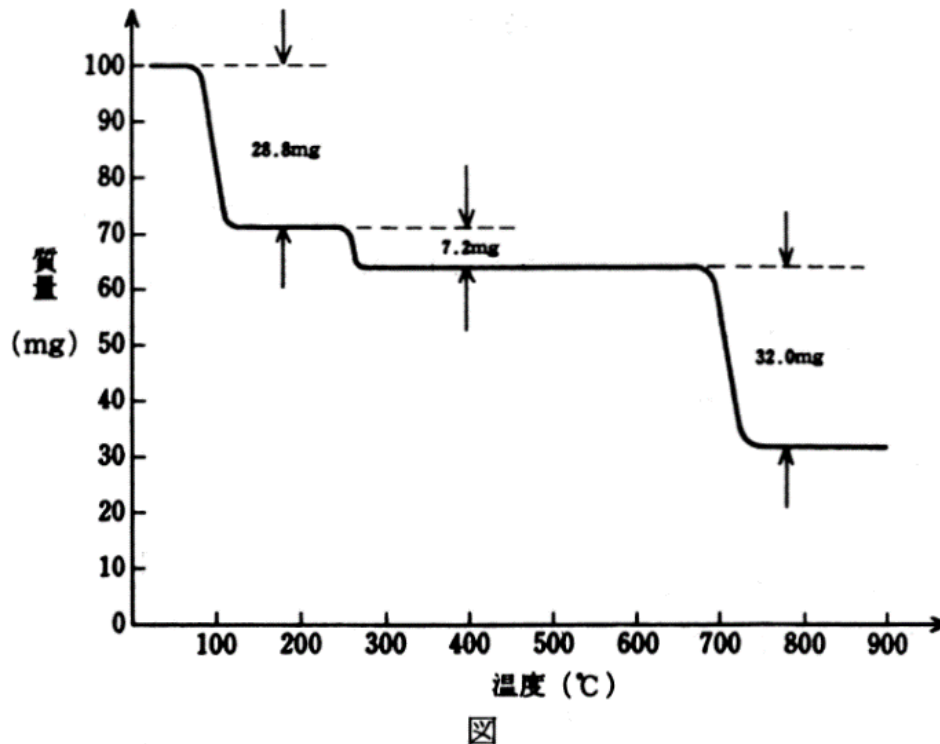
問1 〔操作1〕で、900℃まで加熱した後の試料の化学式を書きなさい。

問2 試料AとBの化学式を書きなさい。ただし水和水を含んでいる試料では、その水和水の数は四捨五入して整数で答えなさい。

問3 空欄(あ)と(い)に当てはまる色を書きなさい。

問4 〔操作2〕で得た試料AとBは、硫酸銅(Ⅱ)五水和物を次のどの温度までガスバーナーで加熱したと考えられるか。試料A, Bについて、次の温度①~④のうちからそれぞれ一つずつ選び、記号で答えなさい。

① 80℃ ② 150℃ ③ 300℃ ④ 800℃



実験 2 無水硫酸銅 (II) を用いて次の実験を行った。

〔操作 4〕無水硫酸銅を 95% エタノールに入れると溶液は青色に着色したが、100% エタノールに入れると着色しなかった。^(a)

〔操作 5〕無水硫酸銅を水に溶解させたあと、水酸化ナトリウム水溶液を加えると淡青色の沈殿が生じた。さらに、アンモニア水を十分多量にこの水溶液に加えると、沈殿は溶けて深青色を呈した。^(b)^(c)

〔操作 6〕無水硫酸銅を希塩酸に溶解させた後、金属アルミニウム板を浸けると、アルミニウム板からガスが発生し、水溶液中から金属が析出した。

問 5 下線部 (a) で溶液が着色した理由を 40 字以内で記述しなさい。

問 6 下線部 (b) のイオン反応式を書きなさい。

問 7 下線部 (c) で生じた錯イオンの名称と化学式を書きなさい。

問 8 (1) 水分子の中の O 原子や、アンモニア分子の中の N 原子の価電子のうち、分子内の結合に使われていない電子対を何と呼ぶか、その名称を答えなさい。

(2) この電子対が他の陽イオンとの結合に使われて新しい結合を作る場合、この結合を何と呼ぶか、その名称を答えなさい。

問 9 〔操作 6〕で発生したガスと析出した金属は何か、それぞれを化学式で答えなさい。また、その金属が析出した理由を 30 字以内で記述しなさい。

(1995 年 神戸大)

<演習問題>

【1】原子量は H=1.00, O=16.0, Al=27.0, S=32.0, Ca=40.0, Mn=55.0, Fe=55.9, Cu=63.5, Zn=65.4, Ag=108, Cd=112, Pb=207 とする。

2 種類の金属 A, B の無水硫酸塩と純水を用いて次の溶液 1, 2 を調製した。

溶液 1 : 金属 A の無水硫酸塩 0.807 g を 100 g の純水に溶かした溶液

溶液 2 : 金属 B の無水硫酸塩 0.581 g を 100 g の純水に溶かした溶液

溶液 1, 2 の性質を調べたところ, 以下のことがわかった。

- 1) 溶液 1 に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると(a)沈殿が生じた。(b)さらに過剰の水酸化ナトリウム水溶液を添加すると, この沈殿は溶解した。
- 2) 1)で生じた沈殿を含む溶液に塩酸を添加すると沈殿は溶解した。
- 3) 溶液 1 に少量のアンモニア水を加えると沈殿が生じた。(c)さらに過剰のアンモニア水を添加すると, この沈殿は溶解した。
- 4) 溶液 2 に硫化水素を通じても, また水酸化ナトリウム水溶液, アンモニア水, 塩酸をそれぞれ加えても沈殿は生じなかった。
- 5) (d)溶液 1, 2 の凝固点は等しかった。

問 1 1), 2)より, 金属 A の単体も, 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の両方に反応することが予想される。このように, その単体が酸の水溶液にも強塩基の水溶液にも反応し, 塩を生成するような元素を一般に何とよぶか答えよ。

問 2 金属 A は, 亜鉛, 鉛, 銅, カドミウム, 銀, マンガン, 鉄, アルミニウム, カルシウムのうちのいずれかであることがわかっている。1)~3)の記述より, 金属 A を特定し, その元素を元素記号で答えよ。

問 3 下線部(a)の沈殿の名称と色を日本語で答えよ。化学式での解答は不可とする。

問 4 下線部(b), (c)の反応を化学反応式で表せ。

問 5 下線部(c)の反応の結果生じる錯イオンの名称と形を日本語で答えよ。化学式や構造式での解答は不可とする。

問 6 溶液 1 中に存在するすべての溶質粒子(電離したイオンを含む)の質量モル濃度を有効数字 2 桁で求めよ。ただし, 金属 A の硫酸塩は水溶液中で完全に電離しているものとする。

問 7 金属 B は溶液中で一価の陽イオンの状態で存在していることがわかっている。下線部(d)の結果から, 金属 B の原子量を有効数字 2 桁で求めよ。ただし, 金属 B の硫酸塩は水溶液中で完全に電離しているものとする。

問 8 金属 B を元素記号で答えよ。また, 水溶液中に金属 B の陽イオンが含まれている場合, この金属陽イオンを定性分析する方法と, その分析を行った結果どのような現象が観測されるかを答えよ。

(2017 年 神戸大)

◆第11回 無機化学工業◆

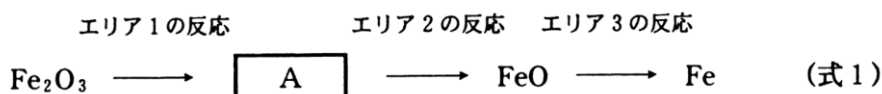
原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<第11回 予習問題>

【1】次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

鉄は酸素，ケイ素，アに次いで地殻中（地表付近）に質量比で多く存在する元素で、地殻中では一般に酸化物の形で存在している。われわれが利用している鉄は、鉄鉱石から精錬と呼ばれる過程をへて得られている。

図1は精錬に用いられる溶鉱炉の概略図である。Fe₂O₃などの酸化鉄を主成分とし、ケイ素やアなどを不純物として含む鉄鉱石を、コークス、①石灰石(CaCO₃)とともに溶鉱炉の上部から入れ、下部から約1300℃の熱風を送り込む。コークスの燃焼により、熱風は2000℃以上の高温になり、②コークスの炭素は還元性の強い気体である一酸化炭素となる。生成した一酸化炭素は溶鉱炉中のエリア1～3で式1のように段階的に酸化鉄を還元する。



この過程で得られる鉄はイと呼ばれ、質量比で約3～5%の炭素をはじめ、硫黄やリンなどの不純物元素を含み、硬いがもろく、展性、延性に乏しい。さらに転炉においてイに高圧のウを吹き込むことによって炭素などの不純物を約2%以下まで減らす。これにより、粘り強い性質をもつエが得られる。

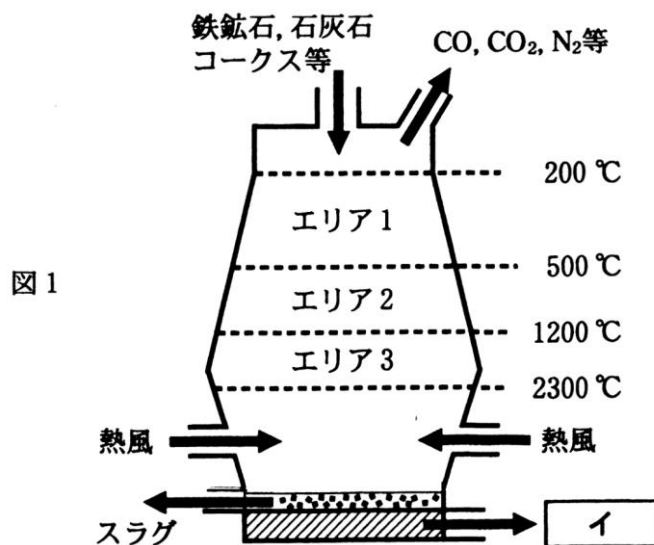


図1

- 問1 空欄 ～ にあてはまる語句を書け。
- 問2 下線部①について、溶鉱炉上部より投入される石灰石(CaCO_3)の役割を 50 字以内で書け。
- 問3 下線部②について、一酸化炭素が発生する主な反応の化学反応式を書け。
- 問4 式 1 中の化合物 A の化学式を書け。
- 問5 式 1 において Fe_2O_3 、化合物 A および FeO が一酸化炭素で逐次還元される主な反応の化学反応式をそれぞれ書け。

(2001 年 京都大)

【2】以下において $H=1.0$, $C=12$, $N=14$, $O=16$, $Na=23$, $Cl=35.5$,

$F=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

単体のナトリウムは、(a)水と激しく反応し、空气中では速やかに酸化される。単体のナトリウムは天然には存在せず、塩化ナトリウムの融解塩を電気分解することで工業的に製造されているが、(b)塩化ナトリウム水溶液の電気分解では得られない。一方、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムは、ガラス、セッケン、洗剤、紙などの日用品の製造に広く利用されている。水酸化ナトリウムは、(c)工業的にはイオン交換膜法により製造されている。これは、電解槽を陽イオン交換膜で仕切り、その一方に陽極(炭素)、もう一方に陰極(鉄)を設置し、陽極側には塩化ナトリウム飽和水溶液を、陰極側には純水を満たして電極間に電圧をかけることで行われる。炭酸ナトリウムは、塩化ナトリウムと石灰石を原料としてソルベー法で製造されている。ソルベー法は、次に示す五つの反応から成りたっている。

反応Ⅰ：(a)石灰石を熱分解して酸化カルシウムと二酸化炭素を得る。

反応Ⅱ：塩化ナトリウムの飽和水溶液にアンモニアを吸収させたのち、反応Ⅰで生成した二酸化炭素を通じ、比較的溶解度の小さい炭酸水素ナトリウムを析出させる。

反応Ⅲ：反応Ⅱで生成した炭酸水素ナトリウムを熱分解して、炭酸ナトリウムを得る。このときに生成した二酸化炭素は回収して、再び反応Ⅱに利用する。

反応Ⅳ：反応Ⅰで得られた酸化カルシウムと水を反応させることで水酸化カルシウムを得る。

反応Ⅴ：(c)反応Ⅳで生成した水酸化カルシウムと反応Ⅱで生成した塩化アンモニウムを反応させる。生成したアンモニアは回収し、再び反応Ⅱに利用する。

問1 下線部(a)について、次の(1)～(3)に答えよ。

- (1) 単体のナトリウムを水と反応させたときの化学反応式を記せ。
- (2) 室温、乾燥空气中での単体のナトリウムの酸化反応を化学反応式で記せ。
- (3) 空气中での反応を防ぐために、単体のナトリウムはどのように保存しなければならないかを簡潔に記せ。

問2 下線部(b)について、塩化ナトリウム水溶液を電気分解すると、陰極では水素が発生し、単体のナトリウムは得られない。その理由を簡潔に記せ。

問3 下線部(c)について、次の(1)～(3)に答えよ。

- (1) 陽イオン交換膜を通過して陽極側から陰極側に移動するイオンをイオン式で記せ。
- (2) イオン交換膜法を用いると、不純物である塩化ナトリウムをほとんど含まない水酸化ナトリウムを得ることができる。その理由を簡潔に記せ。
- (3) 0.20 mol/L 塩化ナトリウム水溶液に電流量 $9.65 \times 10^3 \text{ C}$ の電気を流したとき、陰極で発生する気体の標準状態での体積を求めよ。有効数字2桁で答えよ。ただし、発生した気体は溶液に溶けないものとし、理想気体として扱えるものとする。

問4 ソルベー法について、次の(1)～(4)に答えよ。

- (1) 反応Ⅱでは、アンモニアを吸収させたあとに二酸化炭素を通じたほうが、先に二酸化炭素を通じるよりも効率よく反応を進行させることができる。その理由を簡潔に記せ。
- (2) 下線部(d)および(e)の化学反応式をそれぞれ記せ。
- (3) 反応Ⅰ～Ⅴをまとめた反応全体を表す化学反応式を記せ。
- (4) 炭酸ナトリウム 750 kg を製造するためには、塩化ナトリウムは何 kg 必要か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、各反応の収率(化学反応式から計算した生成物の質量に対する実際に得られた生成物の質量の割合を百分率で表したものを) 100 % とする。

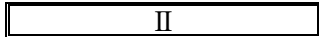
(2015 年 静岡大)

【3】(A)～(C)の文章を読んで、(1)～(6)に答えよ。

(A) アルミニウム原子の全電子数は[ア]であり、価電子数は[イ]である。そのためアルミニウム原子は[ウ]価の陽イオンになりやすい。金属アルミニウムは塩酸に溶け、その反応は次式で表される。

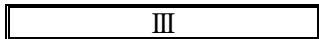


また、金属アルミニウムは水酸化ナトリウムの水溶液にも溶け、その反応は次式で表される。



このように、酸にも塩基にも溶けるため、アルミニウムは[エ]元素であるといわれる。しかし、金属アルミニウムは濃硝酸には溶けない。これは、硝酸が強い[オ]として働き、金属アルミニウムの表面に[カ]皮膜を生じるためである。

一方、金属銅は塩酸には溶けないが、濃硝酸には溶け、このとき(X)色の気体が発生する。金属銅と濃硝酸の反応は次式で表される。



(B) 硫酸酸性の硫酸銅水溶液を電気分解することによって、陰極に金属銅を析出させることができる。しかし、アルミニウムイオンを含む化合物の水溶液を電気分解すると、陰極に金属アルミニウムではなく[a]が生成するため、この方法により金属アルミニウムを製造することは困難である。工業的には、酸化アルミニウムに水晶石 Na_3AlF_6 を加えて融解し、炭素電極を用いてこの融解塩を電気分解することにより金属アルミニウムを製造する。

(C) [ウ]価のアルミニウムイオンを含む水溶液に水酸化ナトリウムの水溶液を加えると(Y)色の[b]が沈殿として生じる。この沈殿に過剰の水酸化ナトリウムの水溶液を加えるとアルミニウムを含む陰イオン[c]が生成し、沈殿は溶解する。

一方、2価の銅イオンを含む水溶液に水酸化ナトリウムの水溶液を加えると青白色の[d]が沈殿として生じる。過剰の水酸化ナトリウムの水溶液を加えてもこの沈殿は溶解しないが、過剰のアンモニア水を加えると(Z)色の[e]イオンが生成し、沈殿は溶解する。[e]のように金属イオンに分子や陰イオンが配位結合して生じたイオンを[キ]イオンと呼ぶ。

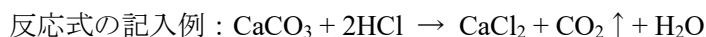
(1) [ア]～[キ]に適切な語句または数字を入れよ。

(2) 下に示す色から適切なものを選び、(X)～(Z)に入れよ。

赤 桃 深青 深緑 褐 銀 白 黒

(3) [a]～[e]に適切な化学式を入れよ。

(4) [I]～[III]に、記入例にならって適切な反応式を入れよ。



(5) (B)中の下線部に記した金属アルミニウムの製造過程において、水晶石を加える理由を述べよ。

(6) (B)中の下線部に記した金属アルミニウムの製造過程において、炭素陽極がどのように変化するかを説明せよ。

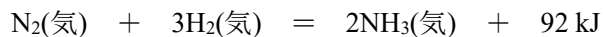
(1996年 京都大)

<演習問題>

【1】次の文章を読んで(1)～(5)に答えよ。ただし、 $H=1.0$, $N=14.0$, $O=16.0$, 気体定数 $R=8.21 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})=8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

20世紀初頭、ドイツにおいてハーバーとボッシュは窒素と水素からアンモニアを合成する方法(ハーバー・ボッシュ法)を開発し、オストワルトはアンモニアから硝酸を合成する方法(オストワルト法)を見いだした。これら一連の化学反応は食糧増産に貢献する窒素肥料を生み出し、「空気からパンを作る」とも比喻され、化学工業の発展に大きく寄与した。

(1) 窒素と水素を原料としてアンモニアを合成する反応は、次のように表される。



この反応の平衡時におけるアンモニアの生成量は、圧力一定では温度を(A)すると減少し、温度一定では圧力を(B)すると増加する。

(A), (B)に最も適しているものを、A群の①～③から一つ、B群の④～⑥から一つ、それぞれ選べ。

A群：① 高く ② 低く ③ 一定に

B群：④ 高く ⑤ 低く ⑥ 一定に

(2) 1.00 mol の窒素と 3.00 mol の水素からなる混合気体を反応装置に通したところ、窒素の 20.0% がアンモニアに変化した。反応後の混合気体が 1.00 atm, 273°C において占める体積は何 L になるか計算し、その値に最も近いものを次の ①～⑧ から一つ選べ。ただし、反応装置を出た後はアンモニアの分解は起こらないものとする。

① 12 L ② 44 L ③ 81 L ④ 106 L

⑤ 122 L ⑥ 143 L ⑦ 161 L ⑧ 219 L

(3) 硝酸を工業的に得るオストワルト法は次の手順で行う。

(i) アンモニアと空気の混合気体を、800°C前後に熱した触媒に触れさせて(A)をつくる。

(ii) 生成した(A)は、冷却する間に残りの酸素と反応して(B)になる。

(iii) (B)を水に吸収させると、硝酸と(A)ができる。

(A), (B)に入る物質の組合せで最も適しているものを、①～⑤ から一つ選べ。

① A：一酸化炭素 B：二酸化炭素

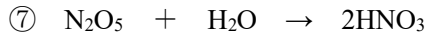
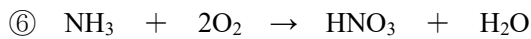
② A：一酸化窒素 B：二酸化炭素

③ A：一酸化窒素 B：二酸化窒素

④ A：二酸化炭素 B：二酸化窒素

⑤ A：二酸化窒素 B：一酸化窒素

また、オストワルト法における3つの反応過程を1つの化学反応式にまとめて書くことができるが、そのまとめられた反応式を次の⑥～⑩から一つ選べ。



(4) オストワルト法では、アンモニア 1.00 kg から濃度 60.0 % の硝酸が何 kg 得られるか、次の①～⑧から最も適しているもの一つ選べ。

① 0.27 kg ② 1.33 kg ③ 2.22 kg ④ 3.71 kg

⑤ 4.58 kg ⑥ 5.89 kg ⑦ 6.18 kg ⑧ 7.13 kg

(5) ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成には(A)を主体とする触媒、オストワルト法による硝酸の合成には(B)を主体とする触媒を通常用いられる。

(A)、(B)に最も適しているものを、A群の①～⑤から一つ、B群の⑥～⑩から一つ、それぞれ選べ。

A群：① 酸化バナジウム(V) ② 白金 ③ 酸化マンガン(IV)

④ 鉄 ⑤ ニッケル

B群：⑥ 酸化バナジウム(V) ⑦ 白金 ⑧ 酸化マンガン(IV)

⑨ 鉄 ⑩ ニッケル

(2011年 早稲田大)

◆第12回 共通テスト演習◆

第12回は共通テスト演習を行います。予習はありません。