

# 化学基礎編

## 第1章

### ～ 物質の構造と結合 ～

族 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	<sup>1</sup> H 水素 1.008																	<sup>2</sup> He ヘリウム 4.003	
2	<sup>3</sup> Li リチウム 6.941	<sup>4</sup> Be ベリリウム 9.012																<sup>9</sup> F フッ素 19.00	<sup>10</sup> Ne ネオン 20.18
3	<sup>11</sup> Na ナトリウム 22.99	<sup>12</sup> Mg マグネシウム 24.31																<sup>17</sup> Cl 塩素 35.45	<sup>18</sup> Ar アルゴン 39.95
4	<sup>19</sup> K カリウム 39.10	<sup>20</sup> Ca カルシウム 40.08	<sup>21</sup> Sc スカンジウム 44.96	<sup>22</sup> Ti チタン 47.87	<sup>23</sup> V バナジウム 50.94	<sup>24</sup> Cr クロム 52.00	<sup>25</sup> Mn マンガン 54.94	<sup>26</sup> Fe 鉄 55.85	<sup>27</sup> Co コバルト 58.93	<sup>28</sup> Ni ニッケル 58.69	<sup>29</sup> Cu 銅 63.55	<sup>30</sup> Zn 亜鉛 65.41	<sup>31</sup> Ga ガリウム 69.72	<sup>32</sup> Ge ゲルマニウム 72.64	<sup>33</sup> As ヒ素 74.92	<sup>34</sup> Se セレン 78.96	<sup>35</sup> Br 臭素 79.90	<sup>36</sup> Kr クリプトン 83.80	
5	<sup>37</sup> Rb ルビシウム 85.47	<sup>38</sup> Sr ストロンチウム 87.62	<sup>39</sup> Y イットリウム 88.91	<sup>40</sup> Zr ジルコニウム 91.22	<sup>41</sup> Nb ニオブ 92.91	<sup>42</sup> Mo モリブデン 95.94	<sup>43</sup> Tc テクネチウム (99)	<sup>44</sup> Ru ルルチニウム 101.1	<sup>45</sup> Rh ロジウム 102.9	<sup>46</sup> Pd パラジウム 106.4	<sup>47</sup> Ag 銀 107.9	<sup>48</sup> Cd カドミウム 112.4	<sup>49</sup> In インジウム 114.8	<sup>50</sup> Sn スズ 118.7	<sup>51</sup> Sb アンチモン 121.8	<sup>52</sup> Te テルル 127.6	<sup>53</sup> I ヨウ素 126.9	<sup>54</sup> Xe キセノン 131.3	
6	<sup>55</sup> Cs セシウム 132.9	<sup>56</sup> Ba バリウム 137.3	<sup>57-71</sup> ランタノイド	<sup>72</sup> Hf ハフニウム 178.5	<sup>73</sup> Ta タンタル 180.9	<sup>74</sup> W タングステン 183.8	<sup>75</sup> Re レニウム 186.2	<sup>76</sup> Os オスマニウム 190.2	<sup>77</sup> Ir イリジウム 192.2	<sup>78</sup> Pt 白金 195.1	<sup>79</sup> Au 金 197.0	<sup>80</sup> Hg 水銀 200.6	<sup>81</sup> Tl タリウム 204.4	<sup>82</sup> Pb 鉛 207.2	<sup>83</sup> Bi ビスマス 209.0	<sup>84</sup> Po ポロニウム (210)	<sup>85</sup> At アスタチン (210)	<sup>86</sup> Rn ラドン (222)	
7	<sup>87</sup> Fr フランシウム (223)	<sup>88</sup> Ra ラジウム (226)	<sup>89-103</sup> アクチノイド	<sup>104</sup> Rf ラザホージウム (267)	<sup>105</sup> Db ドブニウム (268)	<sup>106</sup> Sg シーボージェウム (271)	<sup>107</sup> Bh ボヘリウム (272)	<sup>108</sup> Hs ハツシウム (277)	<sup>109</sup> Mt マイトネリウム (276)	<sup>110</sup> Ds ダームスタチウム (281)	<sup>111</sup> Rg レンドフニウム (280)								

単体は常温で気体  
 (他は固体)  
 単体は常温で液体  
 (他は非金属元素)  
 金属元素 (他は非金属元素)  
 遷移元素 (他は典型元素)

希ガス元素

ハロゲン元素

(Be, Mg は除く)  
アルカリ土類金属

(H は除く)  
アルカリ金属

# I. 【原子の構造】

## ■元素■

物質を構成する基本的な成分。現在、約 100 種類の元素が見つまっている。

単体 : 1 種類の元素からなる物質。(例) O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Fe など

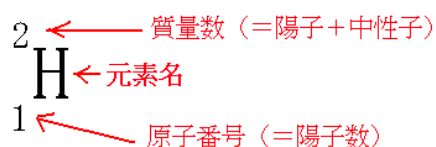
化合物 : 2 種類以上の元素からなる物質。(例) H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NaCl など

## ■原子の構造■

原子は直径 10<sup>-10</sup>m 程度の粒子で、原子核と電子からできている。

(原子核は直径 10<sup>-15</sup>~10<sup>-14</sup>m 程度)

粒子		電荷	質量比
原子核	陽子	1+	1
	中性子	0	1
電子		1-	約 1/1840

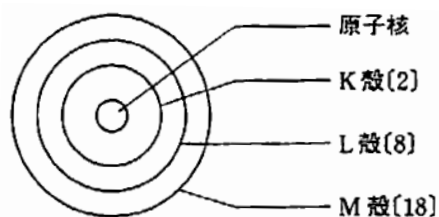


原子番号 : 原子核中の陽子の数はそれぞれの元素に固有のもので、陽子の数が変われば

元素が変わる。原子番号=陽子の数=(電子の数)

質量数 : 原子核中の陽子の数+中性子の数

電子殻 : 原子内では、原子核のまわりを原子番号に等しい数の電子が高速でまわっている。これらの電子は、一定個数がグループをつくり、原子核のまわりをいくつかの軌道に分かれて運動している。この軌道の集まりを電子殻という。



電子殻は原子核に近いものから順に

K 殻, L 殻, M 殻, N 殻, …とよばれる。各電子殻に収容できる電子の最大数は、K 殻から順に 2, 8, 18, 32 個, …と決まっている。一般に、内側から n 番目の電子殻には最大 2n<sup>2</sup> 個の電子が収容される。

電子配置 : ①電子は、原則として内側の電子殻から外側の電子殻へと配置されていく。

②電子は、各電子殻の最大収容数を超えて配置されない。

各電子殻が最大数の電子で満たされた状態を閉殻といい、このとき原子は非常に安定な状態となる。

周期 \ 族	1	2	13	14	15	16	17	18
1	<sup>1</sup> H K							<sup>2</sup> He
2	<sup>3</sup> Li K, L	<sup>4</sup> Be	<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne
3	<sup>11</sup> Na K, L, M	<sup>12</sup> Mg	<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar
価電子の数	1	2	3	4	5	6	7	0

価電子：原子の最外殻電子の1～7個の電子を価電子という。価電子数は、18族(希ガス)以外は最外殻電子数に等しく、18族(希ガス)の価電子数は0である。

原子	原子番号	電子殻			
		K	L	M	N
He	2	②			
Ne	10	2	⑧		
Ar	18	2	8	⑧	
Kr	36	2	8	18	⑧

ArではM殻(定員18個)に8個の電子が入った状態となる。このとき、8個の電子はすべて対をつくって安定化しており、この状態は閉殻と同じように安定で、この状態をオクテットであるという。

※原子の化学的性質は価電子によって決まる。

○電子軌道(オービタル)について

K殻以外の電子殻は、それぞれ少しずつエネルギー順位の異なるいくつかの電子軌道(オービタル)に分かれていることが分かった。オービタルはその形状によって、s軌道、p軌道、d軌道、f軌道、…と区別されている。

s軌道…球状の軌道で、原子核からの広がり、 $1s < 2s < 3s < 4s < \dots$ の順になる。

p軌道…亜鈴型の軌道で、形は等しく方向性の異なる3つの軌道からなる。

d軌道…形と方向性の異なる5つの軌道からなる。

f軌道…形と方向性の異なる7つの軌道からなる。

K殻(n=1)…s軌道のみ (1s)

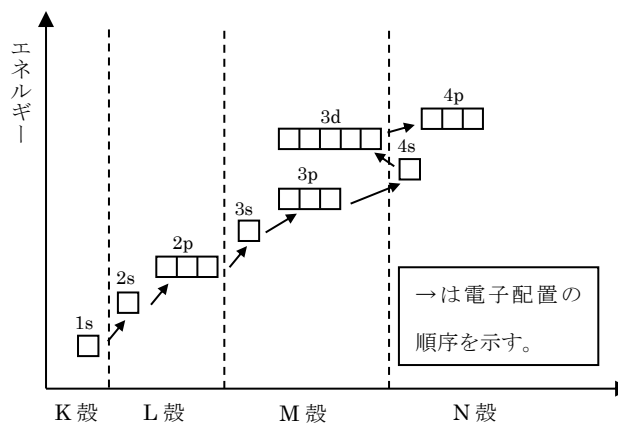
L殻(n=2)…s軌道とp軌道 (2s, 2p)

M殻(n=3)…s軌道とp軌道とd軌道 (3s, 3p, 3d)

N殻(n=4)…s軌道とp軌道とd軌道とf軌道 (4s, 4p, 4d, 4f)

パウリの禁制律

…各オービタルには自転方向の異なる2個の電子しか入ることはできない。





1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La ~Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac ~Lr															

← 非金属元素 →

↑ 金属元素

○両性元素 (Al, Zn, Sn, Pb)

金属元素と非金属元素の境界付近に存在する元素を両性元素という。  
両性元素は金属と非金属の両方の性質を示す。

○半金属 (B, Si, Ge など)

金属と非金属の中間的な性質を示すもの。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La ~Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac ~Lr															

← 典型元素 →

↑ 遷移元素

○典型元素 : 族番号とともに価電子数が周期的に変わり、化学的性質も周期的に変わる。

$$(\text{典型元素の価電子数}) = (\text{周期表の族番号(の下1桁)})$$

ただし希ガスは除く

○遷移元素 : 遷移元素の最外殻電子数は族番号によらず 2(または 1)であるため、  
同一周期で隣り合っている元素どうしはよく似た性質を示す。

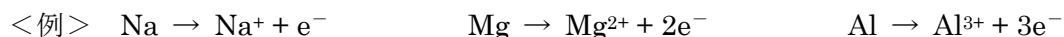
※周期表では、金属元素は左下へいくほど陽性が強く、非金属元素は右上へ行くほど陰性が強くなる。

## II. 【イオン】

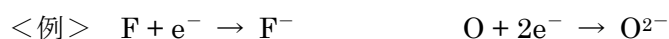
### ■イオン式■

〔単原子〕 原子番号の最も近い希ガスの電子配置になる。

陽イオン（元素名＋イオン）：原子が、電子を失って正電荷をもったもの。



陰イオン（～化物イオン）：原子が、電子を得て負電荷をもったもの。



多原子：分子から電子を除いたもの（ $\text{NH}_4^+$ だけ  $\text{NH}_3$  に  $\text{H}^+$  が配位結合）



### ■イオン化エネルギー■

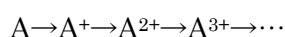
第1イオン化エネルギー：原子(気体)から電子を引き離して1価の陽イオン(気体)にするのに必要な(最小の)エネルギー



これは原子の“自らの電子に対する引きつけ度合い”を示す。

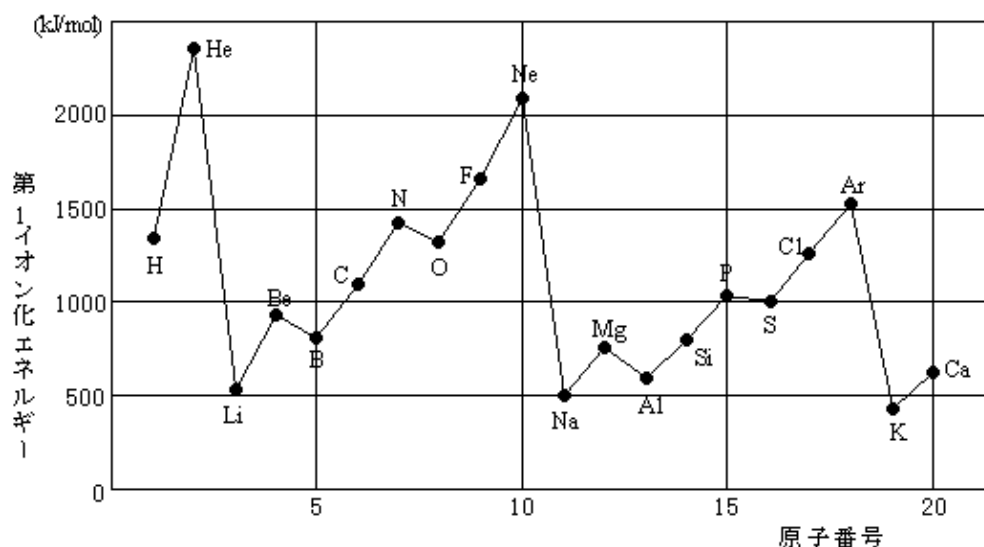
つまり、陽イオンになりにくさを示している。

※第 $n$ イオン化エネルギー



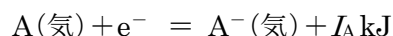
と次々と電子を引き離していくときの各段階に必要なエネルギーを第 $n$ イオン化エネルギーという。

一般に閉殻構造の電子配置を引き離すとき、第 $n$ イオン化エネルギーは急激に増加する。



## ■電子親和力■

(第1)電子親和力:原子(気体)が電子を得て1価の陰イオン(気体)になるときに放出されるエネルギー



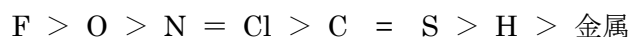
これは、原子の“他原子の電子に対する引きつけ度合い”を示し、17族は特に電子親和力が大きく、陰イオンになりやすい。

### cf. 電気陰性度

原子が結合状態で、結合に関与している共有電子対を各原子が引き寄せ、自らを電氣的に陰性にしようとする強さの尺度。

イオン化エネルギーと電子親和力の和が大きいほど大きい。

周期表の右上の元素ほど電気陰性度が大きい。(18族は結合しにくいので値を定義しない)



## ■原子半径とイオン半径■

原子半径 ① 同一周期では原子番号とともに減少 } ※周期表で左下へ  
② 同族元素では原子番号とともに増大 } 行くほど大きい

イオン半径 ① 一般に陽イオンはその原子半径より小さく、陰イオンは大きい  
② 同族の同じ価数のイオンでは、周期表で下のものほど半径は大きい。  
③ 同じ電子配置のイオンでは、原子番号が大きいほど半径は小さい。



## ■ 問題 ■

### 【1】 (2008 神戸学院大)

次の記述(a)~(e)のうちから、下線を引いた部分が元素ではなく単体を指しているものを2つ選べ。

- (a) 鉄は、ヒトにとって必要不可欠な栄養素である。
- (b) 黄リンと赤リンは、リンの同素体である。
- (c) 塩素の酸化力は臭素の酸化力よりも強い。
- (d) アンモニアは窒素と水素から構成される。
- (e) ナトリウムは水と激しく反応するので石油の中で保存する。

### 【2】

原子に関する次の記述(1)~(5)のうちから、正しいものを一つ選べ。

- (1) 原子の大きさは、原子核の大きさにほぼ等しい。
- (2) 自然界に存在するすべての原子の原子核は、陽子と中性子からできている。
- (3) 陽子の数と電子の数の和が、その原子の質量数である。
- (4) 中性子の数が等しく、陽子の数が異なる原子どうしを、たがいに同素体という。
- (5) 原子核のまわりの電子の数が原子番号と異なる粒子も存在し、そのような粒子をイオンとよぶ。

### 【3】

(1) 次の空欄を埋めよ。

元素名	原子	原子番号	質量数	陽子の数	中性子の数	電子の数	価電子の数
	$^{19}\text{F}$						
				19	20		

(2) 水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  1個に含まれている電子の総数は何個か。

(2008 湘南工科大)

(3) 自然界に存在する水素原子は主に、 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$  からなり、酸素原子は、 $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$  からなる。次の(ア)~(カ)の水分子のうち、中性子の総数が同じものの組合せを、2組選べ。(2008 神戸大学院)

(ア)  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$  (イ)  $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$  (ウ)  $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$  (エ)  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$  (オ)  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$  (カ)  $^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$

【4】(2009 星薬大)

次の記述のうち、正しいものを選べ。

- (ア) 電子親和力の値は、一価の陰イオンから電子1個を取り去るのに必要なエネルギーの値に等しい。
- (イ) 第2周期の原子のうち、イオン化エネルギーが最も大きいものはフッ素である。
- (ウ) 電子親和力が小さい原子ほど、陰イオンになりやすい。
- (エ) イオン化エネルギーが大きい原子ほど、陽イオンになりやすい。
- (オ) アルカリ金属原子のうち、イオン化エネルギーが最も大きいものはリチウムである。

【5】(自治医科大)

次の記述のうち、正しいものを選べ。

- (ア) 原子をイオンにするために必要なエネルギーをイオン化エネルギーという。
- (イ) アンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  には、全部で11個の電子が存在する。
- (ウ) ナトリウム  $\text{Na}$  では、第一イオン化エネルギーより第二イオン化エネルギーの方が大きい。
- (エ) ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  とフッ化物イオン  $\text{F}^-$  では、 $\text{Na}^+$  の方が大きい。
- (オ) ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  とカリウムイオン  $\text{K}^+$  では、 $\text{K}^+$  の方が大きい。

### III. 【化学結合】

#### ■電子式■

原子中の価電子は、2個で対になったとき安定になる。このように逆向きのスピンをもつ2個の価電子が対になったものを電子対、対にならずに単独で存在する価電子を不対電子という。

電子式…元素記号の周囲に、最外殻電子を点・で表した式。

※元素記号の周りに最外殻電子を4方向にできるだけ対を作らず配置して書く。

<例>

O

#### ■結合の種類■

原子間の相互作用：金属結合、イオン結合、共有結合、(配位結合)

分子間の相互作用：ファンデルワールス力、極性引力、水素結合

分子間力

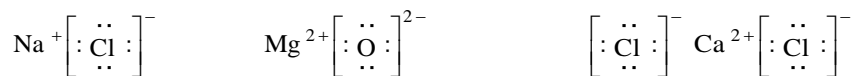
#### ■イオン結合■

陽イオンと陰イオンとの間に働く静電気力による結合。

(金属と非金属による結合。例外：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

○電子式

<例> 塩化ナトリウム      酸化マグネシウム      塩化カルシウム



○電離：物質がイオンに分かれること。

水溶液中で電離する物質を**電解質**，電離しない物質を**非電解質**という。

#### ■イオン結晶■

イオン結合による結晶。多数の陽イオンと陰イオンが規則正しく配列して固体になっている。

融点・沸点：クーロン力がかなり強いので、かなり高い。

(※価数が大きく、イオン半径が小さいほど、融点は高くなる。)

機械的性質：硬い。強い外力により簡単に割れる(配列がずれると反発力が働くから)。

電導性：固体ではイオンの位置が固定されており電導性なし。

融解液や水溶液ではイオンが動けるようになり、電導性あり。

水への溶解度：多くは水に溶けやすい。AgCl, BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>は溶けにくい。

化学式：組成式で表す。

## ■共有結合■

2個の原子がそれぞれ不対電子を1個ずつ出し合って電子対をつくり、この電子対が2個の原子に共有されることによってできる結合。

共有電子対：2個の原子に共有されている電子対。

非共有電子対：共有結合に関与しない電子対。

### ○結合の種類

単結合：1組の共有電子対による共有結合（例：水素分子  $\text{H}_2$ ）

二重結合：2組の共有電子対による共有結合（例：酸素分子  $\text{O}_2$ ）

三重結合：3組の共有電子対による共有結合（例：窒素分子  $\text{N}_2$ ）

<問題> 次の原子同士の結合の様子を電子式で表せ。

- ① HとO ② NとH ③ CとH ④ CとO

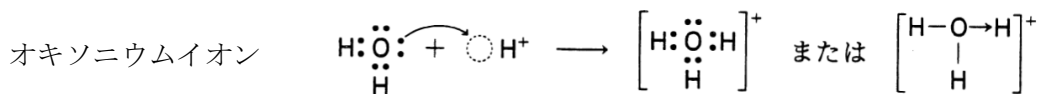
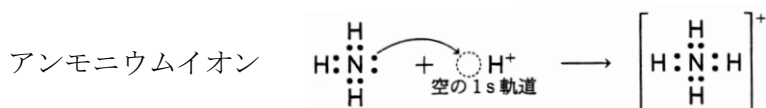
### ○構造式

1組の共有電子対の代わりに、価標とよばれる1本の線分を使って、分子中の原子間の共有結合のようすを表した化学式。（構造式では、非共有電子対は省略）

非金属原子がいくつか共有結合したもの→分子（希ガス：単原子分子）

## ■配位結合■

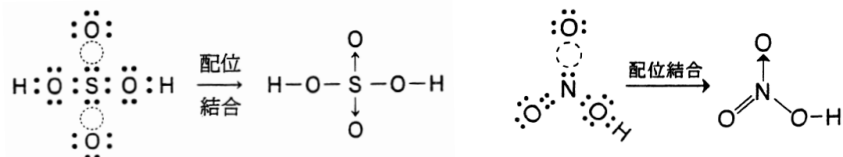
一方の原子からの非共有電子対が、他方の原子からはそれを受け入れる空軌道が提供されてできる共有結合。配位結合は結合のできるしくみが異なるだけで、できた結合はふつうの共有結合とは全く変わらない。



※オキソ酸の分子中

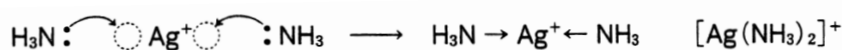
・硫酸

・硝酸



※錯イオン：非共有電子対をもつ分子、イオンが金属イオンに配位結合したもの。

<例>



$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,

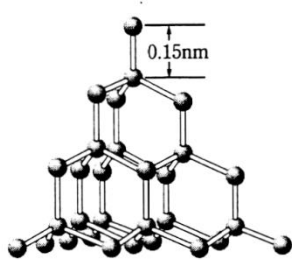
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  など

## ■共有結合の結晶■

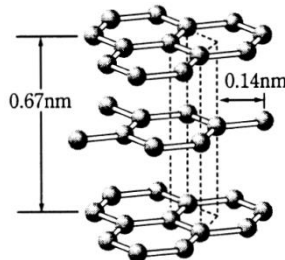
全体が共有結合だけでできた結晶。cf. 分子結晶

<例>

C(ダイヤモンド, グラファイト(黒鉛)), Si(ケイ素), SiO<sub>2</sub>(二酸化ケイ素), SiC(炭化ケイ素)



ダイヤモンドの構造



グラファイト(黒鉛)の構造

融点・沸点 : 共有結合が非常に強いので, 非常に高い。

機械的性質 : 極めて硬い。(黒鉛のみ薄くはがれやすく, 軟らかい。)

電導性 : 電導性なし。(黒鉛のみ電導性あり。)

水への溶解度 : 溶けない。

化学式 : 組成式で表す。

## ■ファンデルワールスカ■

極性, 無極性を問わず, すべての分子間に働く弱い引力。

・分子量	大	⇔	小
・分子の枝分かれ	少	⇔	多
[ファンデルワールスカ]	強	⇔	弱
[沸点・融点]	高	⇔	低

## ■分子の形■

○正四面体ベース

正四面体形	三角錐形	折れ線型
CH <sub>4</sub> , CCl <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S

○正三角形ベース・直線ベース

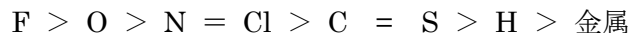
正三角形	折れ線型	直線型
BH <sub>3</sub> , HCHO	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	BeF <sub>2</sub> , BeCl <sub>2</sub>

## ■電気陰性度■

原子が結合状態で、結合に関与している共有電子対を各原子が引き寄せ、自らを電氣的に陰性にしようとする強さの尺度。

イオン化エネルギーと電子親和力の和が大きいほど大きい。

周期表の右上の元素ほど電気陰性度が大きい。(18族は結合しにくいので値を定義しない)

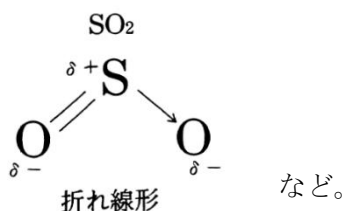
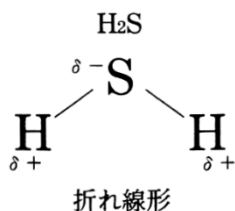
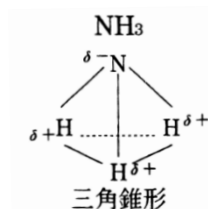
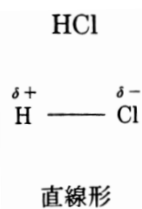
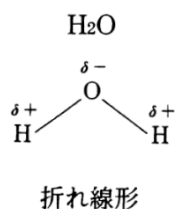


## ■結合の極性■

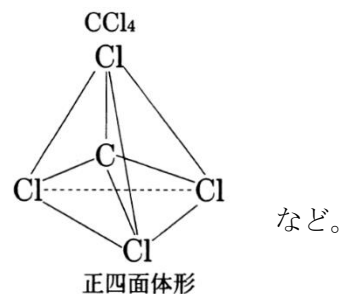
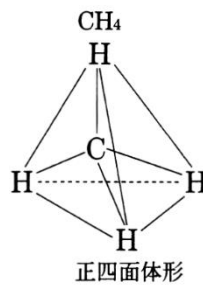
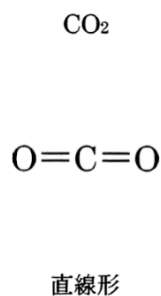
電気陰性度の異なる原子が共有結合すると、電気陰性度の大きい原子のほうが小さい原子より共有電子対をより強く引きつけるため、原子間に電荷のかたよりを生じる。

このような電荷のかたよりを極性という。また、結合に極性があっても、その極性が互いに打ち消しあって、分子全体としては無極性分子になることもある。分子全体としての極性の有無は、正電荷の重心と負電荷の重心が一致するかどうかを調べる。

○極性分子



○無極性分子

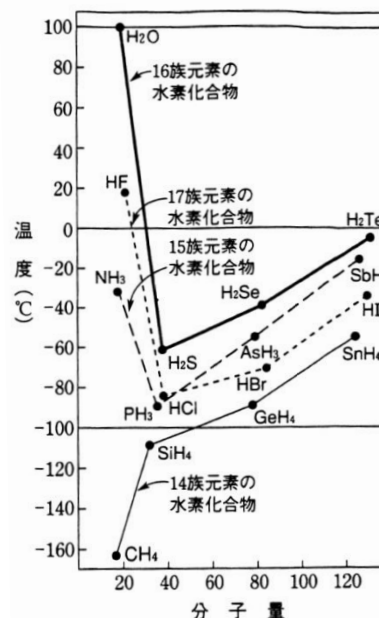
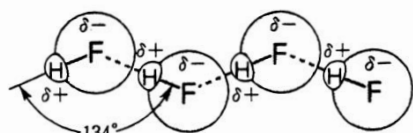


○極性引力

極性分子の間には、分子の極性に基づく静電気力がはたらく。この力を極性引力という。

## ■水素結合■

電気陰性度が非常に大きい F, O, N 原子に直接結合し、正に帯電した水素原子と、他の分子または分子内の負に帯電した F, O, N 原子間にはたらく静電気力に基づく弱い結合を水素結合という。



水素結合の強さは、化学結合（共有結合、イオン結合、金属結合）に比べるとずっと弱いですが、ファンデルワールス力よりは強い。したがって、水素結合を形成している物質は、水素結合を形成しない同程度の分子量をもつ分子性物質に比べて、融点や沸点および蒸発熱も異常に大きい。

### ○氷…1 個の水分子と他の 4 個の水分子との水素結合による正四面体構造

ほとんどの物質では、融解に際して粒子 1 個あたりの運動空間が広がって体積が増加（密度が減少）するが、水は 4°C で最大密度（体積最小）を示す。

- ① 融解の際、水素結合の一部が切断されるため、結晶中のすき間を埋めるように、自由になった水分子が入り込む。そこで急激に体積が減少（密度が増加）する。
- ② (i) 0°C を過ぎても液体の水の中には部分的な氷の構造（クラスター構造）が残っているため、温度を上げるとこの構造がこわれて体積はさらに減少する。
- (ii) 温度が上がると水分子の熱運動が激しくなり、1 分子の占める運動空間が大きくなり、体積は増加（密度は減少）する。

4°C 以下では (i) の効果 > (ii) の効果、(i) の効果 < (ii) の効果となるため、4°C で密度最大となる。

### ○分子の沸点

ファンデルワールス力がほぼ同じ場合(主に分子量が同じ場合)の沸点の高さ

水素結合のある分子 > 極性分子 > 極性が打ち消されて無極性分子になった > 無極性分子

(H<sub>2</sub>O, HF, NH<sub>3</sub> など) (HCl など) (CO<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> など) (H<sub>2</sub>, Ar など)

## ■分子結晶■

いくつかの非金属原子が共有結合により結合して分子になり、その分子がさらに分子間力によって多数結合して固体になったもの。

<例>ドライアイス  $\text{CO}_2$ ，ナフタレン  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ，ヨウ素  $\text{I}_2$  など

融点・沸点：分子間力が弱いので低い。昇華しやすいものが多い。

機械的性質：軟らかくてもろい。

電導性：電導性なし。

水への溶解度：溶けにくい。

化学式：分子式

## ■金属結合■

金属において、荷電子は原子核の束縛から解放されており、互いにつながった電子殻に入り、特定の金属原子に固定されることなく、金属全体を動き回ることが出来る。

このような電子を自由電子という。すなわち、自由電子は、正の電荷をおびた金属原子のまわりを動き回ることによって、ばらばらになろうとする多数の金属原子を結ぶつける働きをしている。

これを金属結合という。金属結合は共有結合ほど強くないが、1原子あたりの自由電子の数が多いほど、金属結合は強くなる。

## ■金属結晶■

融点・沸点：典型元素—多様(アルカリ金属，Hgなどは低い)，遷移元素—かなり高い

機械的性質：展性(二次元的)  $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pt} > \dots$ ，

延性(一次的)  $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu} > \dots$

(例外 Hg は液体)

伝導性：よく導くが、高温になるほど金属原子の熱運動が激しくなり、自由電子が結晶中を通過しにくくなり電気抵抗が大きくなる。

水への溶解：溶けない。

化学式：組成式

## IV. 【化学式】

分子式—分子の場合

組成式—イオンや金属, B, C, Si, P, S などの場合 (元素記号そのもの)

○いろいろな化学式

・名称のルール

化学式(i) 陽イオン→陰イオンの順に並べる

(ii) 複数の陽イオンや陰イオンを含む場合: アルファベット順

<例>Al・K(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgCl(OH)など

(iii) アルファベットが同じ場合: 単原子イオン→多原子イオンの順

<例>MgO(OH)

名称 (i) 陰イオン + 化 + 陽イオン

(ii) 複数の陽イオンを含む場合: 陰イオンに近い順

<例>Al・K(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 硫酸カリウムアルミニウム

(iii) 複数の陰イオンを含む場合: 陽イオンに近い順

<例>MgCl(OH) : 塩化水酸化マグネシウム

(iv) 複数の価数をもつ金属イオンの場合: 名称の後に括弧+ローマ数字

<例>FeSO<sub>4</sub> : 硫酸鉄(II)

① イオンの名称

F<sup>-</sup> フッ化物イオン

Cl<sup>-</sup> 塩化物イオン

Br<sup>-</sup> 臭化物イオン

I<sup>-</sup> ヨウ化物イオン

OH<sup>-</sup> 水酸化物イオン

CN<sup>-</sup> シアン化物イオン

O<sup>2-</sup> 酸化物イオン

S<sup>2-</sup> 硫化物イオン

C<sub>2</sub><sup>2-</sup> 炭化物イオン

N<sup>3-</sup> 窒化物イオン

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 硝酸イオン

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 硫酸イオン

HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 硫酸水素イオン

SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 亜硫酸イオン

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 炭酸イオン

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 炭酸水素イオン

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> リン酸イオン

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 酢酸イオン

ClO<sup>-</sup> 次亜塩素酸イオン

ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> 亜塩素酸イオン

ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 塩素酸イオン

ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 過塩素酸イオン

C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> シュウ酸イオン

S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> チオ硫酸イオン

CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> クロム酸イオン

Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 二クロム酸イオン

SCN<sup>-</sup> チオシアン酸イオン

MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 過マンガン酸イオン

② 陽イオンと陰イオンによる組成式(水素イオンは参考)

化学式 について	OH <sup>-</sup> 水酸化物 イオン	O <sup>2-</sup> 酸化物 イオン	Cl <sup>-</sup> 塩化物 イオン	S <sup>2-</sup> 硫化物 イオン	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 硝酸 イオン	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 炭酸 イオン	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 硫酸 イオン	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> リン酸 イオン
H <sup>+</sup> 水素イオン (共有結合)	H <sub>2</sub> O 水	H <sub>2</sub> O 水	HCl 塩酸	H <sub>2</sub> S 硫化水素	HNO <sub>3</sub> 硝酸	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 炭酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 硫酸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> リン酸
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> アンモニウム イオン			NH <sub>4</sub> Cl 塩化アンモ ニウム	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S 硫化アンモ ニウム	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 硝酸アンモ ニウム	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 炭酸アンモ ニウム	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 硫酸アンモ ニウム	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> リン酸アン モニウム
Na <sup>+</sup> ナトリウム イオン	NaOH 水酸化ナトリ ウム	Na <sub>2</sub> O 酸化ナトリ ウム	NaCl 塩化ナトリ ウム	Na <sub>2</sub> S 硫化ナトリ ウム	NaNO <sub>3</sub> 硝酸ナトリ ウム	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 炭酸ナトリ ウム	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 硫酸ナトリ ウム	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> リン酸ナト リウム
Ca <sup>2+</sup> カルシウム イオン	Ca(OH) <sub>2</sub> 水酸化カルシ ウム	CaO 酸化カルシ ウム	CaCl <sub>2</sub> 塩化カルシ ウム	CaS 硫化カルシ ウム	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 硝酸カルシ ウム	CaCO <sub>3</sub> 炭酸カルシ ウム	CaSO <sub>4</sub> 硫酸カルシ ウム	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> リン酸カル シウム
Cu <sup>2+</sup> 銅(II)イオン	Cu(OH) <sub>2</sub> 水酸化銅(II)	CuO 酸化銅(II)	CuCl <sub>2</sub> 塩化銅(II)	CuS 硫化銅(II)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 硝酸銅(II)		CuSO <sub>4</sub> 硫酸銅(II)	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> リン酸銅(II)
Al <sup>3+</sup> アルミニウム イオン	Al(OH) <sub>3</sub> 水酸化アルミ ニウム	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 酸化アルミ ニウム	AlCl <sub>3</sub> 塩化アルミ ニウム	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 硫化アルミ ニウム	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 硝酸アルミ ニウム		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 硫酸アルミ ニウム	AlPO <sub>4</sub> リン酸アル ミニウム

③ 非金属元素同士の化合物の名称

CO	一酸化炭素	CO <sub>2</sub>	二酸化炭素
CCl <sub>4</sub>	四塩化炭素	NO	一酸化窒素
NO <sub>2</sub>	二酸化窒素	N <sub>2</sub> O	一酸化二窒素
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	三酸化二窒素	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	四酸化二窒素
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	五酸化二窒素	SO <sub>2</sub>	二酸化硫黄
SO <sub>2</sub>	二酸化硫黄	SO <sub>3</sub>	三酸化硫黄
CS <sub>2</sub>	二硫化炭素	PCl <sub>3</sub>	三塩化リン
PCl <sub>3</sub>	三塩化リン	PCl <sub>5</sub>	五塩化リン
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	五酸化(二)リン (十酸化四リン)	NaH	水素化ナトリウム
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	過酸化水素		

④ 遷移元素の価数

銀：1価(Ag <sup>+</sup> )	コバルト：2価(Co <sup>2+</sup> )	ニッケル：2価(Ni <sup>2+</sup> )
バナジウム：5価(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [五酸化バナジウム, 酸化バナジウム(V)]しか出てこない)		
亜鉛：2価(Zn <sup>2+</sup> )	カドミウム：2価(Cd <sup>2+</sup> )	
Cu：Cu <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Fe：Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Sn：Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup>
Pb：Pb <sup>2+</sup> , Pb <sup>4+</sup>	Hg：Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> (1価の水銀は, その状態から特に <u>Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup></u> と書く)	
Mn：Mn <sup>2+</sup> , Mn <sup>4+</sup> , (Mn <sup>7+</sup> )	cf. Mnには1価から7価まで総てある。	
Cr：Cr <sup>3+</sup> , (Cr <sup>6+</sup> )	cf. Crには1価から7価まで総てある。	

## ■問題■

### 【1】（高知女子大）

次に示す化合物を，構造式および電子式で書き表せ。

- (ア) 水 (イ) アンモニア (ウ) 二酸化炭素 (エ) 窒素 (オ) 過酸化水素  
(カ) 四塩化炭素

### 【2】（金沢大）

結晶は粒子間の結合の仕方で4種類に大別される。

- (1) イオン結晶 (2) 共有結合の結晶 (3) 分子結晶 (4) 金属結晶

下のA群にはそれぞれの結晶を構成する粒子の種類が，B群にはその粒子間を結びつけている結合の種類が，C群には4種類の結晶の特徴的な性質が，D群には各種の結晶の実例が示してある。各群より上の(1)～(4)に対応するものを選んで記号で答えよ。

ただしD群よりは2個ずつ選べ。

A群 (ア) 原子 (イ) 分子 (ウ) 原子と自由電子 (エ) 陽イオンと陰イオン

B群 (オ) 自由電子による結合 (カ) 静電的な引力 (キ) 電子対の共有による結合  
(ク) ファンデルワールス力

C群 (ケ) 極めて硬く，融点も高い。(コ) 展・延性を有し，電気伝導性がよい。

(サ) 電気伝導性はないが，水溶液や融解状態では電気を伝導する。

(シ) 一般に軟らかく，融点が低い。昇華性を示すものもある。

D群 (a) ヨウ素 (b) 塩化鉄(III) (c) ナトリウム (d) 臭化カリウム

(e) クロム (f) 炭化ケイ素 (g) ドライアイス (h) ダイヤモンド

【3】（日本医科大）

次の(ア)～(キ)の分子について、下の問いに記号で答えよ。

(ア)  $\text{CH}_4$  (イ)  $\text{CO}_2$  (ウ)  $\text{N}_2$  (エ)  $\text{NH}_3$  (オ)  $\text{H}_2\text{O}$  (カ)  $\text{HF}$  (キ)  $\text{BF}_3$

- (1) (a) 二重結合をもつ分子を選べ。 (b) 三重結合をもつ分子を選べ。
- (2) (a) 無極性分子のうち非共有電子対が最も多い分子を選べ。  
(b) 無極性分子のうち非共有電子対をもたない分子を選べ。
- (3) 分子間で水素結合を生成する分子を選べ。
- (4) 分子の形が (a) 正四面体形のものを選べ。 (b) 三角錐形のものを選べ。  
(c) 正三角形のものを選べ。 (d) 折れ線形のものを選べ。

# 化学基礎編

## 第2章

### ～ 物質質量と化学反応式 ～

## 【物質質量】

### ■原子量・分子量・式量■

#### ○原子量

質量数 12 の炭素原子  $^{12}\text{C}$  を基準とし、その質量を 12 としたとき、他の原子の相対質量をその原子の原子量という。原子量は比較質量であるので、無名数である。

また、厳密には同位体の存在率を掛けてその荷重平均をとっている。

<例>  $^{35}\text{Cl}$  … 相対質量 35, 存在比 76%

$^{37}\text{Cl}$  … 相対質量 37, 存在比 24%

$$\text{塩素の原子量は} \frac{35 \times 76 + 37 \times 24}{100} = 35.5$$

#### ○分子量

分子式中の各原子の原子量の総和…無名数

#### ○式量

化学式（組成式、イオン式等）中の各原子の原子量の総和…無名数

### ■物質質量■

○アボガドロ定数  $N$ :  $^{12}\text{C}$  原子 12g 中に含まれる  $^{12}\text{C}$  原子の数  $6.02 \times 10^{23}$  [ $\text{mol}^{-1}$ ]

○物質質量:  $^{12}\text{C}$  原子 12g 中に含まれる  $^{12}\text{C}$  原子の数(アボガドロ数)を基準として、この数と等しい同一種類の粒子の集団を 1mol という。

$$\text{物質質量}[\text{mol}] = \frac{\text{粒子の個数}}{6.02 \times 10^{23} [\text{/ mol}]}$$

○モル質量: 1mol 当たりの質量

つまり原子量・分子量・式量に g 単位をつけると、その物質の 1mol あたりの質量になる。

$$\text{物質質量}[\text{mol}] = \frac{\text{物質の質量} [\text{g}]}{\text{モル質量}[\text{g/mol}]}$$

○モル体積: 標準状態( $0^\circ\text{C}$ , 1atm)におけるすべての気体 1mol の体積は 22.4 L になる。

←アボガドロの法則「すべての気体は、同温・同圧・同体積中に同数の分子を含む。」

$$\text{物質質量}[\text{mol}] = \frac{\text{標準状態の気体の体積} [\text{L}]}{22.4[\text{L/mol}]}$$

$1\text{mol} = 6.02 \times 10^{23} \text{個} = \frac{\text{原子量}[\text{g}]}{\text{分子量}[\text{g}]} = \frac{22.4[\text{L}]}{\text{式量}[\text{g}]} \quad (\text{標準状態の気体の場合})$
---

原子量 H=1.0, He=4.0, C=12, N=14, O=16, F=19, Na=23, Mg=24, Al=27, P=31, S=32, Cl=35.5, Ar=40, K=39,  
Ca=40, Fe=56, Cu=64, Zn=65, Ag=108, Ba=137, Pb=207, アボガドロ定数  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$

<例題 1 >

- (1)  $^{12}\text{C}$  1 個の質量は  $2.0 \times 10^{-23}\text{g}$ , ベリリウム原子 1 個の質量は  $1.5 \times 10^{-23}\text{g}$  である。  
ベリリウム原子の相対質量はいくらか。
- (2) 銅には  $^{63}\text{Cu}$  が 69.2%,  $^{65}\text{Cu}$  が 30.8% 含まれている。銅の原子量はいくらか。
- (3) 水素分子  $\text{H}_2$  1.5mol は分子何個か。
- (4) 酸素分子  $\text{O}_2$  0.3mol は何 g か。
- (5) 二酸化炭素  $\text{CO}_2$  5.6L (標準状態) は何 mol か。
- (6) 水分子  $\text{H}_2\text{O}$   $1.0 \times 10^{23}$  個は何 g か。

【1】 次の各問いに答えよ。

- (1) アルミニウム原子  $^{27}\text{Al}$  の相対質量は 27 である。アルミニウム原子 1 個の質量は、 $^{12}\text{C}$  1 個の質量の何倍か。
- (2) 銀には  $^{107}\text{Ag}$  と  $^{109}\text{Ag}$  からなっており、銀の原子量は 107.9 である。  
銀原子 1000 個中には  $^{107}\text{Ag}$  が何個存在しているか。
- (3) メタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$  3.2g は何 mol か。また、この中に含まれる水素原子の物質質量と質量は、それぞれいくらか。
- (4) グルコース  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  0.25mol は何 g か。また、グルコース中において炭素原子は質量で何%を占めるか。
- (5) 硝酸マグネシウム  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  0.50mol は何 g か。また、この中に含まれるマグネシウムイオン  $\text{Mg}^{2+}$  は何個か。
- (6) メタン分子  $\text{CH}_4$  0.25mol の質量および体積を、それぞれ求めよ。

<例題 2>

5.0%塩酸溶液 400g と 10%塩酸溶液 100g を混合したとき何%の塩酸溶液になるか。

<例題 3>

ある気体の標準状態での密度は 1.25g/L であった。この気体の分子量を求めよ。

【2】次の問いに答えよ。

- (1) 水素  $\text{H}_2$  840mL と酸素  $\text{O}_2$  1120mL を混合すると、質量は何 g になるか。
- (2) ある気体の密度を測定すると、1.34g/L であった。この気体は次のどれか。  
(ア) 窒素  $\text{N}_2$       (イ) エタン  $\text{C}_2\text{H}_6$       (ウ) 酸素  $\text{O}_2$       (エ) 硫化水素  $\text{H}_2\text{S}$
- (3) 窒素と酸素の混合気体 5.6L 中には、何個の分子が存在するか。
- (4) 体積で、水素が 80%，酸素が 20%の混合気体がある。この混合気体の見かけの分子量を求めよ。

※密度と溶液の濃度

$$\text{固体・液体の密度}[\text{g/cm}^3] = \frac{\text{物質の質量}[\text{g}]}{\text{物質の体積}[\text{cm}^3]}$$

$$\text{気体の密度}[\text{g/L}] = \frac{\text{物質の質量}[\text{g}]}{\text{物質の体積}[\text{L}]}$$

$$\text{質量パーセント濃度}(\%) = \frac{\text{溶質の質量}(\text{g})}{\text{溶液の質量}(\text{g})} \times 100$$

$$\text{モル濃度}(\text{mol/L}) = \frac{\text{溶質の物質量}(\text{mol})}{\text{溶液の体積}(\text{L})}$$

$$\text{質量モル濃度}(\text{mol/kg}) = \frac{\text{溶質の物質量}(\text{mol})}{\text{溶媒の質量}(\text{kg})}$$

<例題4> (2007年 神戸学院大)

市販の濃硫酸の質量パーセント濃度は96%、密度1.84g/cm<sup>3</sup>である。水でうすめて6.0mol/Lの希硫酸500mLつくりたい。何mLの濃硫酸が必要か。

【3】 次の各問いに答えよ。

- (1) 尿素 5.0g を水 45g に溶かした水溶液の質量パーセント濃度は何%か。
- (2) グルコース  $C_6H_{12}O_6$  9.0g を水に溶かして 200mL にした水溶液は何 mol/L か。
- (3) 0.25mol/L の水酸化ナトリウム NaOH 水溶液 200mL 中には、NaOH は何 mol 含まれるか。また、NaOH の質量は何 g か。
- (4) 0.20mol/L 硫酸水溶液の質量パーセント濃度は何%か。ただし、水溶液の密度は  $1.05g/cm^3$  とする。
- (5) 10%硫酸水溶液を用いて、0.50mol/L の水溶液を 100mL つくりたい。10%硫酸水溶液が何 g 必要か。

【4】硫酸銅(Ⅱ)五水和物  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  を用いて、 $0.10\text{mol/L}$  の硫酸銅(Ⅱ)水溶液  $100\text{mL}$  を調整した。次の問いに答えよ。

- (1) 必要な硫酸銅(Ⅱ)五水和物は何 g か。
- (2)  $0.10\text{mol/L}$  硫酸銅(Ⅱ)水溶液  $50\text{mL}$  中には、銅(Ⅱ)イオン  $\text{Cu}^{2+}$  は何 g 含まれるか。

【5】 $0.100\text{mol/L}$  のシュウ酸水溶液のつくり方として正しいものを、次の①～⑥から選べ。ただし、シュウ酸の結晶は  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  で表される。

- ① シュウ酸の結晶  $9.00\text{g}$  を  $1000\text{mL}$  の水に溶かす。
- ② シュウ酸の結晶  $9.00\text{g}$  を水に溶かして  $1000\text{mL}$  にする。
- ③ シュウ酸の結晶  $9.00\text{g}$  を  $991.0\text{g}$  の水に溶かす。
- ④ シュウ酸の結晶  $12.6\text{g}$  を  $1000\text{mL}$  の水に溶かす。
- ⑤ シュウ酸の結晶  $12.6\text{g}$  を水に溶かして  $1000\text{mL}$  にする。
- ⑥ シュウ酸の結晶  $12.6\text{g}$  を  $987.4\text{g}$  の水に溶かす。

【6】質量パーセント濃度が98%の濃硫酸の密度は $1.8\text{g/cm}^3$ である。次の問いに答えよ。

- (1) この濃硫酸のモル濃度は何 mol/L か。
- (2)  $3.0\text{mol/L}$  の硫酸水溶液  $100\text{mL}$  をつくるのに必要な濃硫酸の体積は何 mL か。
- (3) この濃硫酸を水で希釈して、質量パーセント濃度が7.0%の硫酸水溶液を  $700\text{g}$  作りたい。希釈するときに必要な水の質量は何 g か。

(2006年 大阪工業大)

### ■発展問題■

【1】分子量  $M$  のステアリン酸  $w$  [g] を有機溶媒に溶かし、全体積を 100mL にした。この溶液  $v$  [mL] を静かに水面に滴下し、溶媒を蒸発させて単分子膜を形成させた。面積を測定すると、 $S_1$  [cm<sup>2</sup>] であった。

- (1) 単分子膜を形成したステアリン酸の物質量は何 mol か。
- (2) ステアリン酸分子の断面積が  $S_0$  [cm<sup>2</sup>] のとき、単分子膜中の分子数は何個か。
- (3) この実験から求められるアボガドロ定数 (単位/mol) の値はいくらか。
- (4) 単分子膜の密度  $d$  [g/cm<sup>3</sup>] とすると、ステアリン酸分子の長さは何 cm か。

【2】(2007年 近畿大)

- (1) 密度が  $0.94\text{g/mL}$  で、質量パーセント濃度が 36%のエタノール水溶液のモル濃度はいくらか。
- (2) 質量モル濃度が  $4.0\text{mol/kg}$  の水酸化カリウム水溶液  $60\text{g}$  には、水酸化カリウムは何  $\text{g}$  含まれているか。また、この水溶液に水  $40\text{g}$  を加えたら、密度が  $1.17\text{g/mL}$  の水酸化カリウム水溶液となった。この水溶液のモル濃度はいくらか。

【3】(2000年 愛知学院大)

標準状態で  $470.4\text{L}$  のアンモニアをすべて、 $1.0\text{L}$  の水 (水の密度は  $1.0\text{g/cm}^3$  とする) に溶解させたら、溶液の密度は  $0.90\text{g/cm}^3$  であった。アンモニア水のモル濃度を求めよ。

【4】

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   $1\text{mol}$  を  $1\text{kg}$  の水に溶かした。この溶液の質量モル濃度を求めよ。

## V. 【化学の基本法則と化学反応式・物質質量】

○質量保存の法則…ラボアジエ（フランス）

「化学反応の前後において、物質の総質量は変化しない。」

○定比例の法則…プールのスト（フランス）

「ある化合物を構成する成分元素の質量比は、その製法の如何を問わず、常に一定である。」

(例)炭素を燃焼させてできる二酸化炭素も、動物の呼吸中に含まれる二酸化炭素も、炭素と酸素の質量比は 3 : 8 である。

○倍数比例の法則…ドルトン（イギリス）

「2 種類の元素 A と B が化合して、いくつかの異なる化合物を作るとき、一定質量の A と B の質量の間には、簡単な整数比が成り立つ。」

(例)一酸化炭素と二酸化炭素中の炭素と酸素の質量比は、それぞれ 3 : 4 と 3 : 8 である。したがって、一定質量の炭素と化合する酸素の質量比は、一酸化炭素と二酸化炭素では、それぞれちょうど 1 : 2 の関係にある。

○気体反応の法則…ゲーリュサック（フランス）

「気体どうしの反応では、反応に関する気体の体積の間には、同温・同圧のもとでは、簡単な整数比が成り立つ。」

(例)水素と酸素が反応して水蒸気を生じるとき、反応した水素と酸素および生成した水蒸気の体積比は、同温・同圧のもとでは 2 : 1 : 2 となる。

### ■化学反応式■

○物理変化と化学変化

物理変化：物質の種類が変化せず、その状態だけが変わる変化。(溶解, 融解, 蒸発など)

化学変化：ある物質がもとと異なる物質に変わる変化。

化学反応：化学変化の過程。

- |   |    |                                 |
|---|----|---------------------------------|
| { | 分解 | ：1つの物質から2種類以上の物質が生じる変化。         |
|   | 化合 | ：2種類以上の物質からそれらとは異なる1つの物質が生じる変化。 |
|   | 合成 | ：簡単な物質から複雑な物質をつくること。            |

化学反応式：反応する物質（反応物）と反応してできた物質（生成物）との関係を、化学式を用いて表したものを。

○化学反応式の作り方

(i) 反応物を左辺に、生成物を右辺に書き、両辺を「→」で結ぶ。

(ii) 各原子の数が左辺と右辺で等しくなるように、化学式に係数をつける。

また、係数は最も簡単な整数比で表し、係数が1になるときは省略する。

- ①目算法                      ②未定係数法（※最終手段）

(iii) 触媒は反応式に加えない。

<例題>

(1) メタン  $\text{CH}_4$  と酸素  $\text{O}_2$  が反応して、二酸化炭素  $\text{CO}_2$  と水  $\text{H}_2\text{O}$  が生成する  
化学反応式

(2) エタン  $\text{C}_2\text{H}_6$  を完全燃焼させたときの化学反応式を書け。

(3) 塩素酸カリウム  $\text{KClO}_3$  に酸化マンガン(IV)を加えて熱すると、塩化カリウムと酸素  
に分解した。このときの化学反応式を書け。

(4) 次の化学反応式の係数  $a \sim e$  を定めよ。

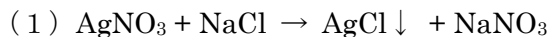


## ■イオン反応式■









水に溶け、しかも水中で(完全に)電離しているものは、イオンに分けて書き、それ以外のものは化学式のままで書く。その上で、左右両辺に同じイオンがあるときは、そのイオンを消去する。イオン反応式では、左辺の電荷の和と右辺の電荷の和も等しくなっている。

cf. 水中で完全電離する物質(強電解質)：強酸，強塩基，水溶性塩

<例題> 次の各反応をイオン反応式で表せ。



## ■化学反応式の表す意味■

	$\text{CH}_4$	+	$2\text{O}_2$	→	$\text{CO}_2$	+	$2\text{H}_2\text{O}$	
分子数の関係	1		2		1		2	
								
物質量の関係	1		2		1		2	
								
質量の関係 (質量保存の法則)	16		$2 \times 32$	=	44		$2 \times 18$	
体積の関係 (標準状態) (気体反応の法則)	22.4		$2 \times 22.4$		22.4		36ml	

## ■化学反応の量的計算■

化学反応において、反応物や生成物の質量や気体の体積に関して量的関係を求めるには、物質量を反応式の係数比に比例させて計算するのが最も便利である。

- ① 与えられた物質の質量(g) → 物質量(mol), または,  
標準状態の気体の体積(L) → 物質量への変換は, 次のように行う。

$$\text{物質量 [mol]} = \frac{\text{質量 [g]}}{\text{モル質量 [g/mol]}} = \frac{\text{標準状態の気体の体積 [L]}}{22.4 \text{ [L/mol]}}$$

- ② ①で求めた物質量と化学反応式の係数比から, 求める物質の物質量がいくらになるかを求める。  
③ 求める物質の物質量から, 題意に応じて, 物質量(mol) → 質量(g),  
または物質量(mol) → 標準状態の気体の体積(L)への変換を, 次のように行う。

$$\begin{aligned}\text{質量(g)} &= \text{物質量 [mol]} \times \text{モル質量 [g/mol]} \\ \text{標準状態の気体の体積 [L]} &= \text{物質量 [mol]} \times 22.4 \text{ [L/mol]}\end{aligned}$$

### ○反応式による気体の体積関係の計算

同温・同圧のもとでは, 同体積の気体は同数の分子を含む(アボガドロの法則)ため, 気体どうしが反応する場合には, **体積比=物質量の比=係数比**の関係が成り立つ。この場合に限り, **体積比=係数比**の関係だけで量的計算を行うことが出来る。なお, 液体や固体の体積は, 気体の体積に比べて著しく小さいので, 計算上, 無視してよい。

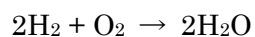
原子量 H=1.0, He=4.0, C=12, N=14, O=16, F=19, Na=23, Mg=24, Al=27, P=31, S=32, Cl=35.5, Ar=40, K=39,  
Ca=40, Fe=56, Cu=64, Zn=65, Ag=108, Ba=137, Pb=207, アボガドロ定数  $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$

<例題 1> (質量・体積関係の計算)

標準状態のプロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) 5.6 L を空気中で完全燃焼させた。

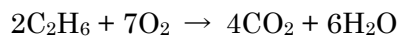
- (1) この反応で生成する二酸化炭素の質量は何 g か。
- (2) 燃焼に必要な酸素の体積は、標準状態で何 L か。

【1】水素と酸素が反応すると水が得られる。下の各問いに答えよ。



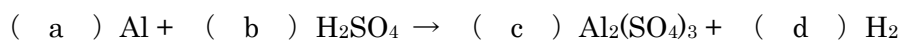
- (1) 0.50mol の水素は何 g の酸素とちょうど反応するか。また、このとき生じる水は何 g か。
- (2) 標準状態で 5.0L ずつの水素と酸素を反応させた。反応せずに残る気体の名称を記せ。また、その体積は標準状態で何 L か。

【2】標準状態で 5.6L のエタン  $C_2H_6$  を完全燃焼させると、二酸化炭素と水が生じた。  
下の問いに答えよ。



- (1) この燃焼によって、水は何 mol 生成するか。
- (2) この燃焼に必要な酸素の体積は、標準状態で何 L か。
- (3) 標準状態で 11.2L の二酸化炭素を得るには、エタンは何 g 必要か。

【3】アルミニウムに希硫酸を加えると、水素が発生し、硫酸アルミニウム  $Al_2(SO_4)_3$  が生じる。下の問いに答えよ。



- (1) 係数(a)~(d)を求めよ。ただし、係数が 1 の場合には 1 と記せ。
- (2) 1.2g のアルミニウムと反応する硫酸は何 g か。
- (3) 標準状態で 1.4L の水素を得るために必要なアルミニウムは何 g か。

<例題 2> (過不足のある問題)

亜鉛は、希塩酸に溶けて水素を発生する。亜鉛 6.5g を 15%希塩酸 73g に溶かしたとき、次の問いに答えよ。

- (1) 発生する水素は、標準状態で何 L か。
- (2) 計算上、あと何 g の亜鉛を溶かすことができるか。

【4】 3.9g のアセチレン  $C_2H_2$  と標準状態で 11.2L の酸素を燃焼させた。次の問いに答えよ。

- (1) この変化を化学反応式で表せ。
- (2) 反応終了後、反応せずに残る気体は何か。また、その質量は何 g か。
- (3) 生成した二酸化炭素は標準状態で何 L か。また、生成した水は何 g か。

<例題 3> (気体の体積関係の計算)

水素と一酸化炭素の混合気体 80mL に、酸素 100mL を加えて完全燃焼させたら、反応後に 90mL の気体が残った。はじめの混合気体中には、水素と一酸化炭素がそれぞれ何 mL ずつ含まれていたか。ただし、気体の体積はすべて標準状態で測定した値とする。

【5】メタン  $\text{CH}_4$  とエタン  $\text{C}_2\text{H}_6$  の混合気体を、十分な酸素の存在下で完全に燃焼させたところ、標準状態で 1.12L の二酸化炭素と 1.62g の水が得られた。次の問いに答えよ。

- (1) メタンの完全燃焼を化学反応式で記せ。
- (2) エタンの完全燃焼を化学反応式で記せ。(3) 燃焼前の混合気体中のメタンとエタンの物質量の比を求めよ。
- (4) この混合気体を完全燃焼させるために消費された酸素の体積は、標準状態で何 L か。

【6】窒素 3.0L と水素 5.0L を混合して触媒を加えたところ、一部反応してアンモニアが生じ、反応前と同温・同圧で体積は 7.0L になった。反応後の気体には何が何 L ずつ含まれているか。

<例題 4> (混合物の純度の計算)

不純物を含んだ大理石 (主成分は炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$ ) 1.0g をとり、十分量の希塩酸と反応させたところ、二酸化炭素が標準状態で 196mL 発生した。この大理石の純度は何%か。ただし、この不純物は塩酸とは反応しないものとする。

【7】カーバイド  $\text{CaC}_2$  が水と反応するとアセチレン  $\text{C}_2\text{H}_2$  と水酸化カルシウムになる。不純なカーバイド 2.5g と水との反応で標準状態のアセチレン 0.70L が発生した。カーバイドの純度は何%か。

<例題5> (原料と最終生成物に関する質量計算)

純度 80%の硫黄鉱石 1kg を燃焼させて二酸化硫黄とし、さらにこの二酸化硫黄を酸化して三酸化硫黄に変え、これを水と反応させて 95%の濃硫酸を製造した。これらの反応はすべて完全に進行したものとして、得られる濃硫酸は何 kg か。

■ 発展問題 ■

【1】炭素と水素のみからなる化合物 5.8mg を完全燃焼させたところ、水 9.0mg が生じた。このとき、標準状態で何 mL の二酸化炭素が生成したか。

【2】ある金属 M 0.20mol と十分な量の塩酸の反応で、標準状態の水素 6.72L が発生した。金属を M と表して、この金属と塩酸の反応の化学反応式を記せ。

【3】炭酸ナトリウム水溶液を濃縮すると、無色の十水和物の結晶が析出する。

この結晶 5.72g を水に溶かして、密度 1.095g/cm<sup>3</sup>、質量パーセント濃度 20.0%の塩酸を少しずつよく混ぜながら 5.00mL 加えたところ、二酸化炭素が発生した。  
発生した二酸化炭素をすべて捕集して、十分な量の石灰水に通すと白色沈殿が生じた。ただし、二酸化炭素は水に溶けないとする。

- (1) 下線部の反応はまず、炭酸水素ナトリウムが生じる反応、続いて二酸化炭素が生じる反応と 2 段階で起こる。それぞれの化学反応式を記せ。
- (2) 下線部の反応で発生した二酸化炭素は標準状態で何 mL か。
- (3) 得られた白色沈殿の化学式を示せ。また、その質量は何 g か。

【4】硫酸と塩酸の混合水溶液がある。これに 0.020mol の塩化バリウムを含む水溶液を加えたところ、硫酸バリウムの沈殿 2.33g が生じた。この沈殿を除いたろ液に 0.060mol の硝酸銀を含む水溶液を加えたところ、塩化銀の沈殿 7.17g が生じた。最初の混合水溶液中の硫酸と塩酸はそれぞれ何 mol か。

【5】水素，メタンおよび酸素の混合気体 120mL を完全に反応させ，十酸化四リンで水を吸収したところ，その気体は 42mL になった。この残った気体を水酸化ナトリウム水溶液に通じると，酸素のみが 30mL 残った。最初の水素とメタンの物質量の比はいくらか。



# 化学基礎編

## 第3章

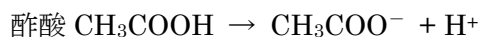
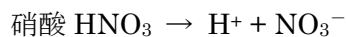
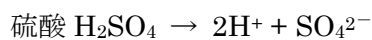
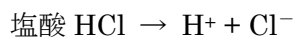
### ～ 酸と塩基 ～

## VI. 【酸と塩基】

### ■酸と塩基■

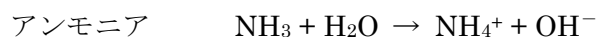
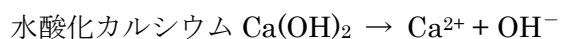
○アレニウスの定義

酸：「水溶液中で水素イオン  $H^+$  を生じる水素化合物である。」



生成した水素イオン  $H^+$  は、水溶液中では水分子と結合してオキソニウムイオン  $H_3O^+$  として安定に存在している。

塩基：「水溶液中で水酸化物イオン  $OH^-$  を放出する物質である。」

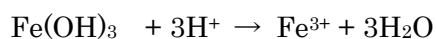
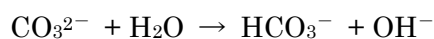
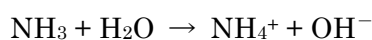
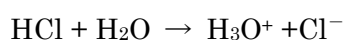


・アレニウスの定義の欠点

- (i) 水以外を溶媒とする溶液中での酸・塩基の区別ができない。
- (ii) 水にほとんど溶けない  $Fe(OH)_3$  や  $Al(OH)_3$  が塩基であることの説明ができない。
- (iii) ヒドロキシ基  $-OH$  をもたないアンモニアが、実質的に塩基性を示すことの十分な説明ができない。

○ブレンステッドとローリーの定義

「酸とは  $H^+$  を与えることのできる物質であり、塩基とは水素イオンを受け取ることのできる物質である。」



○酸・塩基の価数

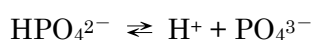
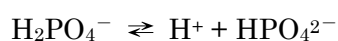
酸の価数 : 酸 1 分子が出しうる水素イオン  $H^+$  の数

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 <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH	1 価の塩基	KOH, NaOH, NH <sub>3</sub>
2 価の酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (COOH) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	2 価の塩基	Ca(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> *
3 価の酸	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3 価の塩基	Fe(OH) <sub>3</sub> *, Al(OH) <sub>3</sub> *

※酸・塩基の価数と強弱は無関係。\*印は水に不溶。

○多段階電離



第 1 段の電離が最も起こりやすく、第 2 段、第 3 段となるにしたがって電離は急激に起こりにくくなる。

○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、

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

<例>  $C \text{ mol/l}$  の酢酸があり、その電離度を  $\alpha$  とする。



強酸	硫酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 硝酸 HNO <sub>3</sub> , 塩酸 HCl, 臭化水素酸 HBr, ヨウ化水素酸 HI,	弱酸	酢酸 CH <sub>3</sub> COOH, 炭酸 H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 硫化水素 H <sub>2</sub> S, リン酸 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 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) <sub>2</sub> , 水酸化バリウム Ba(OH) <sub>2</sub>	弱塩基	アンモニア NH <sub>3</sub>

○水の電離平衡

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



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ より, } \boxed{\text{水のイオン積 } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2 \text{ (25}^\circ\text{C)}}$$

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  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{mol/l}$  ずつ存在する。

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

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

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

<例題 1 >

0.10mol/lの水酸化ナトリウム水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めよ。

○水素イオン指数

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

<例題 2 >

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

(1) この水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ 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。

【1】水溶液の pH に関する次の各問いに答えよ。ただし、強酸・強塩基は完全に電離しているものとする。

(1)  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  の塩酸の pH を求めよ。また、この塩酸  $1 \text{ ml}$  に水を加えて  $100 \text{ ml}$  にすると、pH はいくらになるか。

(2)  $0.2 \text{ mol/l}$  の水酸化ナトリウム水溶液の pH を求めよ。ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$  とする。

(3)  $0.10 \text{ mol/l}$  のアンモニア水の pH を求めよ。

ただし、アンモニアの電離度を  $\alpha = 0.01$  とする。

(4)  $0.050 \text{ mol/l}$  の酢酸水溶液の pH が 3.0 であった。この酢酸の電離度はいくらか。

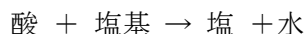
(5) pH が 3 の塩酸を水で 100 倍にうすめると pH はいくらか。また、pH が 12 の水酸化ナトリウム水溶液を水で 100 倍にうすめると pH はいくらか。

【2】 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  の塩酸を純水で 1000 倍に希釈した溶液の pH を求めよ。

ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$ ,  $\log_{10} 3 = 0.48$ ,  $\log_{10} 7 = 0.85$  とする。

## ■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。

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

<例題>

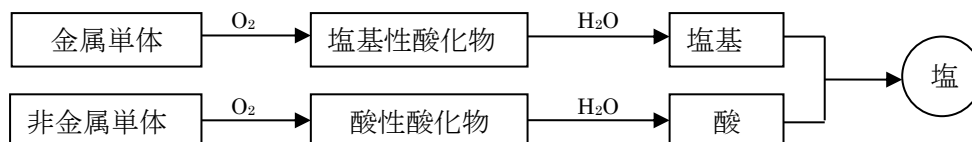
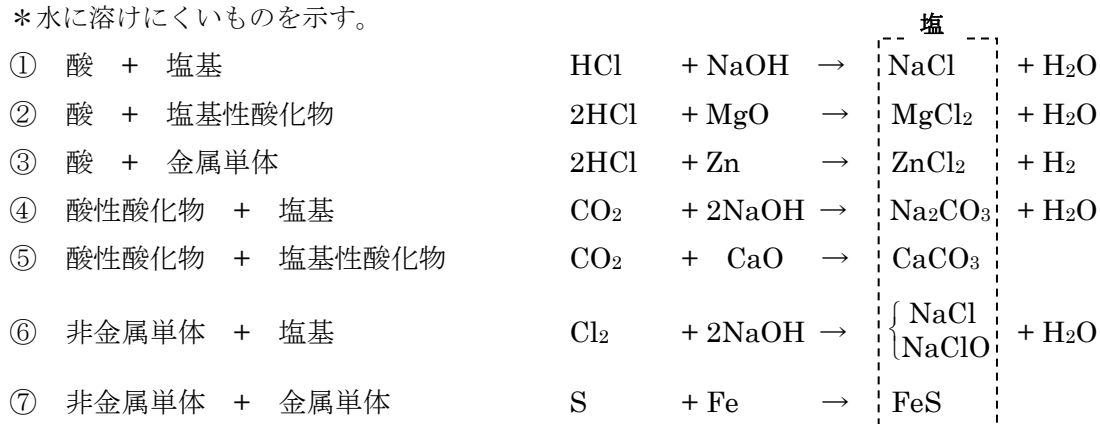
- (1) 濃度不明の水酸化ナトリウム水溶液 15ml を中和するのに、0.30 mol/l の硫酸が 10ml 必要であった。水酸化ナトリウムの濃度は何 mol/l か。
- (2) 水酸化カルシウム 1.85g を中和するのに、0.50mol/l の塩酸が何 ml 必要か。

## ■塩■

○塩の生成

酸性酸化物	塩基性酸化物	両性酸化物
主に非金属元素の酸化物で、酸としてはたらく。	主に金属元素の酸化物で、塩基としてはたらく。	Al, Zn, Sn, Pb などの酸化物
$NO_2$ , $P_4O_{10}$ , $CO_2$ , $SO_2$ , $SO_3$ , $SiO_2^*$ , $Cl_2O_7$ , ...	$Na_2O$ , $CaO$ , $BaO$ , $K_2O$ , $MgO^*$ , $CuO^*$ , $Fe_2O_3^*$ , ...	$Al_2O_3^*$ , $ZnO^*$ , $SnO^*$ , $PbO^*$ , ...

\*水に溶けにくいものを示す。



○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 <sub>2</sub> 塩化マグネシウム CH <sub>3</sub> COONa 酢酸ナトリウム Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 炭酸ナトリウム (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 硫酸アンモニウム	NaHCO <sub>3</sub> 炭酸水素ナトリウム NaHSO <sub>4</sub> 硫酸水素ナトリウム NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> リン酸二水素ナトリウム Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> 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

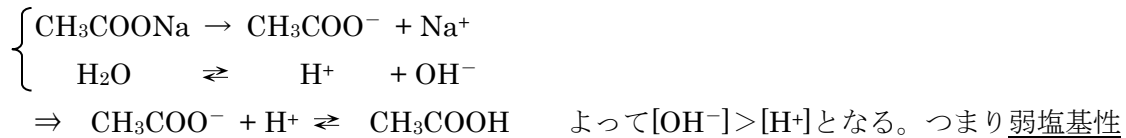
例：ミョウバン Al・K(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・12H<sub>2</sub>O

○正塩の加水分解

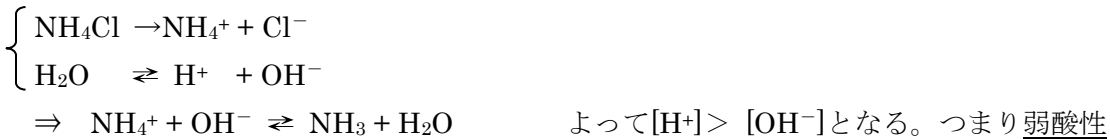
塩を水に溶かした際、塩を構成するイオンの一部が水と反応して、もとの酸や塩基に戻ってしまうという現象。

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<sub>3</sub>COONa (弱酸+強塩基)

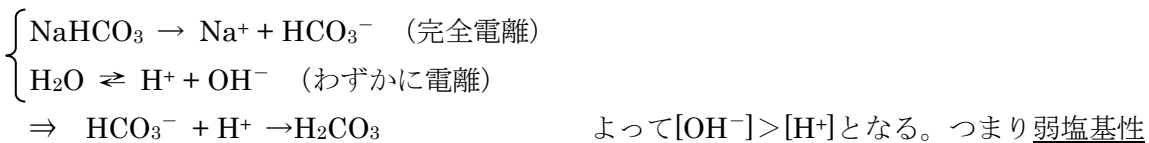


<例2>塩化アンモニウム NH<sub>4</sub>Cl (強酸+弱塩基)

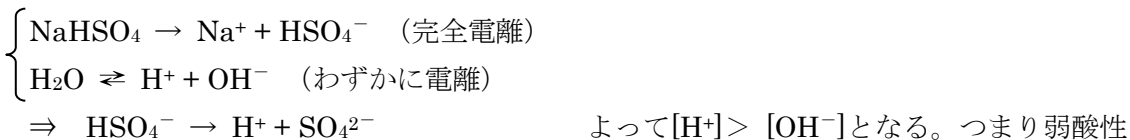


○酸性塩の水溶液の液性

<例1>炭酸水素ナトリウム NaHCO<sub>3</sub>



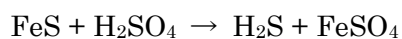
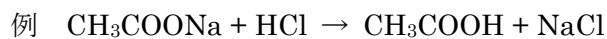
<例2>硫酸水素ナトリウム NaHSO<sub>4</sub>



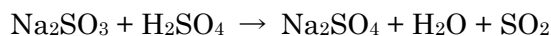
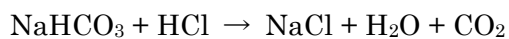
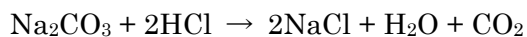
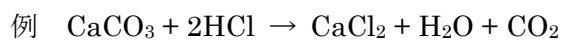
・塩基性塩はほとんど水に溶けない。

## ■弱酸・弱塩基の遊離■

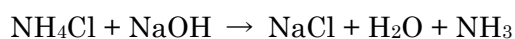
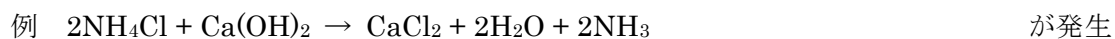
(i)弱酸の塩 + 強酸 → 弱酸 + 強酸の塩 …弱酸が遊離



(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。

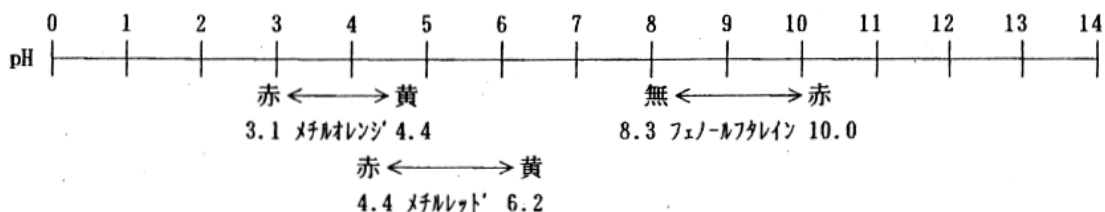
(1) 酢酸ナトリウム

(2) 塩化アンモニウム

## ■中和滴定■

### ○指示薬

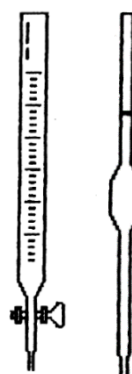
中和滴定に際して中和点を知るために加えられる試薬。指示薬は特定の pH の範囲で、分子構造が変わって変色する（指示薬の変色域という）色素のことである。



### ○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。



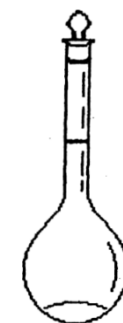
#### ・ホールピペット

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)

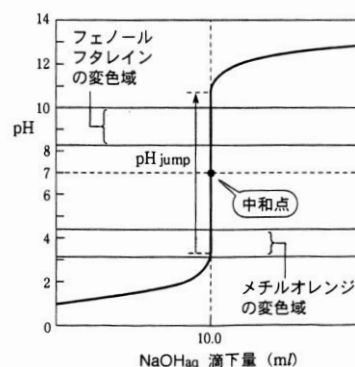
$$1 \text{ 価} \times 0.10 \text{mol/l} \times \frac{10.1}{1000} - 1 \text{ 価} \times 0.10 \text{mol/l} \times \frac{10}{1000} \\ = [OH^-] \times \frac{10.1+10}{1000}$$

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

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

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

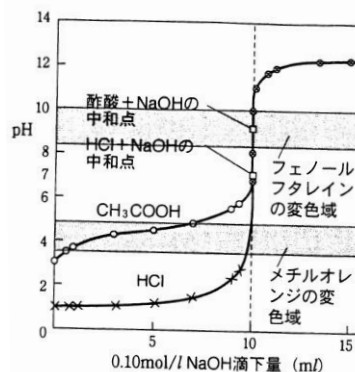
0.10mol/l 酢酸 10.0ml を 0.10mol/l 水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合

酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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

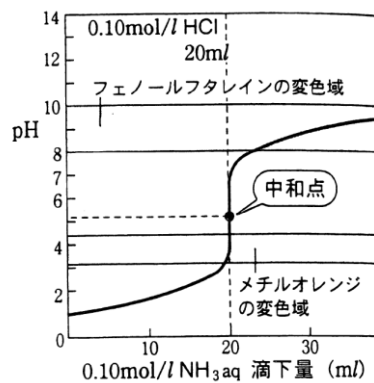
0.10mol/l 塩酸 10.0ml を 0.10mol/l アンモニア水で  
 滴定する場合

NH<sub>3</sub> 水を加える前の塩酸溶液は 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

pH≒5~6 となる。

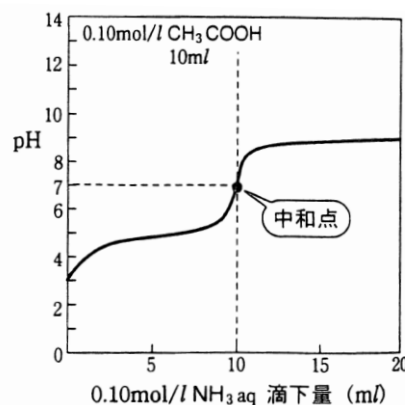
適する指示薬：メチルオレンジ



○ 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 1 >

シュウ酸二水和物 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>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。

<例題 2> (逆滴定)

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

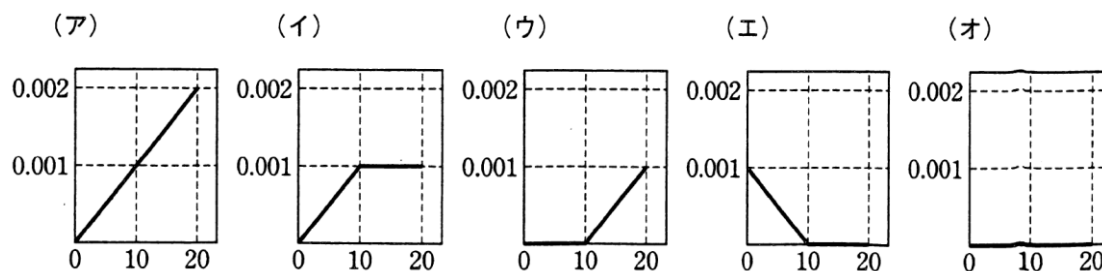
<例題3> (中和滴定のグラフ)

A群の(a)~(e)それぞれは、 $0.1\text{mol/l}$  酢酸水溶液  $10\text{ml}$  を同濃度の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したときのコニカルビーカー内の水溶液中にある化学種である。滴下した水酸化ナトリウム水溶液の体積 $[\text{ml}]$ に対する、化学種の物質質量 $[\text{mol}]$ の変化を示す最も適当なグラフはどれか。B群(ア)~(オ)から、それぞれ一つずつ選び、その記号で答えよ。

B群のグラフでは縦軸に化学種の物質質量 $[\text{mol}]$ を、横軸に水酸化ナトリウム水溶液の体積 $[\text{ml}]$ を示している。

- A群 (a) ナトリウムイオン (b) 酢酸分子 (c) 酢酸イオン  
 (d) 水素イオン (e) 水酸化物イオン

B群

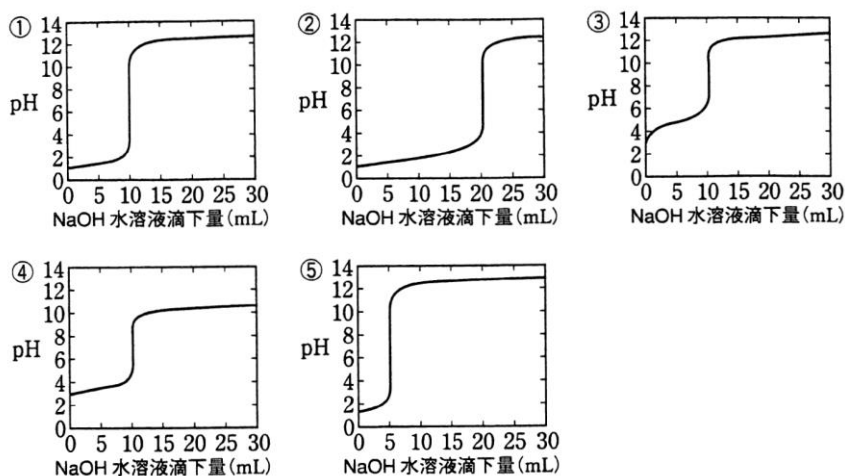


<例題4> (滴定曲線)

次の(1)~(3)に示す酸の $0.1\text{mol/l}$ 水溶液  $10\text{ml}$  を、 $0.1\text{mol/l}$  NaOH水溶液で滴定したときのpHの変化を示す図を、選択肢より選べ。

- (1) HCl (2)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

—選択肢—



## ■混合塩基の定量■

NaOH と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の混合物中の NaOH および Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の量を求めたい場合

○ワルダー法

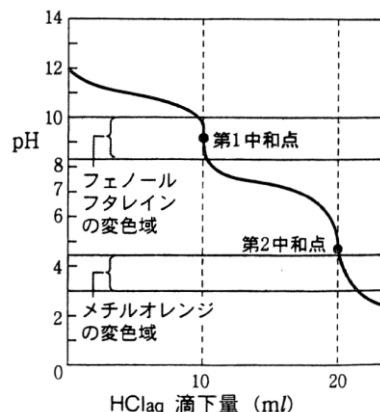
NaOH と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の混合水溶液に、フェノールフタレイン溶液を指示薬として加えて、赤色に呈色させ、これを塩酸の標準溶液で滴定していくと、右の図のような滴定曲線が得られる。

①  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  この時点では赤色のまま(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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。

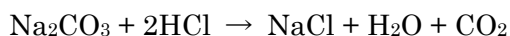
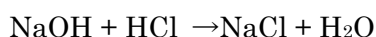
③  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  第2中和点(黄⇒赤 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のため pH≒4)

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 NaHCO<sub>3</sub> の物質量、つまり②より Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の物質量が求められる。

○ウィンクラー法

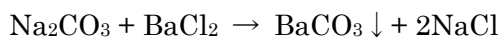
NaOH と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の混合水溶液を、2個の三角フラスコに等分する。

一方には、メチルオレンジを指示薬として加え溶液を黄色に呈色させたものを、塩酸の標準溶液で滴定していくと、溶液の色が赤色になるまでに、次の中和反応がおこる。



メチルオレンジの変色点は、第2中和点に相当するから、NaOHの全量とNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>は2価の酸として中和されたことを示す。

他方には、これ以上白色沈殿が生じなくなるまで塩化バリウム BaCl<sub>2</sub> 水溶液を加えると、次の反応がおこる。



この操作により、溶液中の Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> は水に不溶の沈殿 BaCO<sub>3</sub> として完全に除かれ、NaOH と NaCl だけの溶液となる。ウィンクラー法では、BaCO<sub>3</sub> の沈殿をろ過せずに、そのまま塩酸の標準溶液で中和滴定を行い、フェノールフタレインの赤色が消失した時点で滴定を止める。このときまでに加えた HCl の物質量から、溶液中に存在していた NaOH の物質量が求められる。

<例題 1 >

NaOH と Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のモル濃度をそれぞれ求めよ。

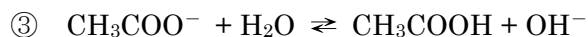
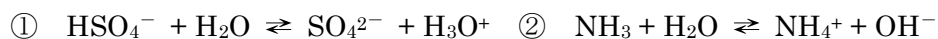
<例題 2 >

不純物として Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を含む NaOH の結晶を水に溶かし 100ml の溶液とした。この溶液 20ml ずつを別々の容器にとり、一方にはメチルオレンジを指示薬として 1.0mol/l の塩酸で滴定したところ、溶液が変色するまでに 18.2ml を要した。

また、他方には、もはや白色沈殿が生じなくなるまで BaCl<sub>2</sub> 水溶液を加えたのち、フェノールフタレインを指示薬として加え、よく振り混ぜながら 1.0mol/l の塩酸で滴定したところ、溶液が変色するまでに 12.2ml を要した。このことから、最初の結晶中の NaOH および Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の質量を求めよ。

【1】酸・塩基に関する次の各問いに答えよ。

(1) ブレンステッドの酸・塩基の定義によれば、次の反応が右に進むとき酸として働いているものはどれか。それぞれの化学式で示せ。



(2) 次の酸のうち、3価の酸（三塩基酸）はどれか。

(a) 塩酸    (b) 硫酸    (c) リン酸    (d) 酢酸

(3) 次の(a)～(e)のうち、弱塩基の組み合わせはどれか。

(a) アンモニアと水酸化ナトリウム    (b) 水酸化バリウムと水酸化鉄(III)

(c) アンモニアと水酸化銅(II)    (d) 水酸化カリウムと水酸化アルミニウム

(e) 水酸化カルシウムと水酸化アルミニウム

【2】0.10mol/lの塩酸をA液、0.10mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をB液、0.10mol/lの酢酸水溶液をC液とする。次の各問いに答えよ。

(1) A液およびB液の水素イオン濃度とpHを求めよ。ただし、塩酸および水酸化ナトリウムの電離度はいずれも1とする。

(2) C液の水素イオン濃度とpHを求めよ。ただし、酢酸の電離度は0.013とし、 $\log 1.3 = 0.11$ とする。

(3) A液10mlに水を加えて100mlにしたときのpHはいくらか。また、B液10mlに水を加えて100mlにしたときのpHはいくらか。

【3】水溶液の pH に関する次の記述のうちから、正しいものを1つ選べ。

- ① 0.010mol/lの硫酸の pH は、同じ濃度の硝酸の pH よりも大きい。
- ② 0.10mol/lの酢酸の pH は、同じ濃度の塩酸の pH よりも小さい。
- ③ pH3 の塩酸を  $10^5$  倍にうすめると、水溶液の pH は 8 になる。
- ④ 0.10mol/l のアンモニア水の pH は、同じ濃度の水酸化ナトリウム水溶液の pH よりも小さい。
- ⑤ pH12 の水酸化ナトリウム水溶液を 10 倍にうすめると、水溶液の pH は 13 になる。

(1996 年 センター追試験)

【4】次の塩のうち、(a)1 価の強酸と 2 価の弱塩基、(b)2 価の弱酸と 1 価の強塩基から生じるものをそれぞれ選べ。

- ① 酢酸ナトリウム      ② 硝酸マグネシウム      ③ 塩化アンモニウム
- ④ 硫酸銅(II)          ⑤ 炭酸ナトリウム

【5】次に示した(ア)~(コ)の物質を水に溶かしたとき、その水溶液が酸性を示す物質、アルカリ性を示す物質、中性を示す物質に分類し、それぞれ化学式で答えよ。

- (ア) 塩化アンモニウム      (イ) 塩化ナトリウム      (ウ) 硫酸水素ナトリウム
- (エ) 硫酸ナトリウム      (オ) 炭酸水素ナトリウム      (カ) 硫酸銅(II)
- (キ) 硝酸ナトリウム      (ク) 酢酸ナトリウム      (ケ) 塩化カリウム
- (コ) 亜硫酸ナトリウム

【6】 次の(a)~(d)の溶液を pH の小さいものから順に並べるとどうなるか。

- (a) 0.10mol/l の塩酸と 0.10mol/l の水酸化ナトリウム水溶液の等量混合溶液
- (b) 0.10mol/l の酢酸と 0.10mol/l の水酸化ナトリウム水溶液の等量混合溶液
- (c) 0.10mol/l の硫酸と 0.10mol/l の水酸化ナトリウム水溶液の等量混合溶液
- (d) 0.10mol/l の塩酸と 0.10mol/l のアンモニア水の等量混合溶液

【7】 次の(a)~(e)の化合物を同じ濃度のうすい水溶液にしたとき、pH の値が最も小さいものはどれか。(a)~(e)の記号で示せ。また、その理由を簡単に説明せよ。

- (a)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (b)  $\text{NaHCO}_3$  (c)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (d)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (e)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

【8】 次の各問いに答えよ。

- (1) 0.20mol/l の硫酸 5.0ml を中和するのに必要な 0.20mol/l の水酸化ナトリウム水溶液は何 ml か。
- (2) 濃度不明の塩酸 10ml を中和するために、0.020mol/l の水酸化バリウム水溶液を 8.0ml 必要とした。この塩酸の濃度は何 mol/l か。
- (3) 0.010mol/l の希硫酸 50ml に、気体のアンモニアを通じて硫酸を中和した。通じたアンモニアの体積は、標準状態で何 ml か。

【9】 次の文中の（ ）に適切な数値を入れ、下の各問いに答えよ。

濃度  $0.100\text{mol/l}$  のシュウ酸水溶液をつくるため、シュウ酸二水和物を正確に

( A ) g 秤量し、①水を加えて  $500\text{ml}$  にした。②このシュウ酸水溶液  $25.0\text{ml}$  を正確に三角フラスコにとり、③水酸化ナトリウム水溶液で滴定すると、終点までに  $42.5\text{ml}$  を要した。④この滴定実験より、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は ( B )  $\text{mol/l}$  となる。

次に、食酢  $8.00\text{g}$  を別の三角フラスコ内に正確にとり、水  $30\text{ml}$  を加えたのち、前の実験で濃度を求めた水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに  $48.0\text{ml}$  を要した。食酢中の酸を酢酸とすると、この中和滴定によって、食酢中の酢酸の濃度は ( C ) % であることがわかる。

(1) 下線部①～③の操作に適したガラス器具名をそれぞれ記せ。

(2) 下線部②の三角フラスコは、水でぬれていてもかまわない。その理由を述べよ。

(3) 下線部④のように、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は、固体を正確に秤量して求めるのではなく、シュウ酸との中和滴定によって求める。その理由を述べよ。

【10】 次の問いに答えよ。

$0.10\text{mol/l}$  の塩酸  $25\text{ml}$  を  $0.10\text{mol/l}$  水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合について、

(1) 水酸化ナトリウム水溶液を  $24.95\text{ml}$  加えた中和点直前の pH はいくらか。

(2) 水酸化ナトリウム水溶液を  $25.05\text{ml}$  加えた中和点直後の pH はいくらか。

【11】濃度未知の希硫酸，酢酸水溶液および塩酸がある。それぞれ 25.0ml をとり，  
 0.10mol/l の水酸化ナトリウム水溶液あるいは 0.10mol/l のアンモニア水で滴定した。  
 次の各問いに答えよ。

(1) 次の組み合わせ①～③の中和滴定で得られる  
 滴定曲線はどれか。曲線 a～d から選び，記号で  
 答えよ。

- ① 希硫酸とアンモニア水
- ② 酢酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液
- ③ 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液

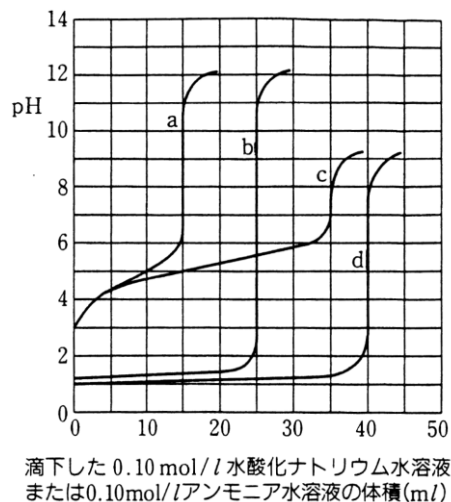
(2) (1) の②および③の中和滴定において，  
 共通に使用できる指示薬は何か。次の(ア)～(ウ)  
 から選べ。

- (ア) メチルオレンジ
- (イ) メチルレッド
- (ウ) フェノールフタレイン

(3) 滴定前の希硫酸，酢酸水溶液および塩酸のモル濃度はそれぞれ何 mol/l か。

(4) 滴定前の酢酸の電離度はいくらか。次の①～⑤から選べ。

- ① 0.0010    ② 0.017    ③ 0.625    ④ 1.7    ⑤ 2.35



【12】 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを溶かした水溶液 1000ml がある。この水溶液 20.0ml をホールピペットを用いて三角フラスコに取り、指示薬としてフェノールフタレインを 1~2 滴加えて 0.10mol/l 塩酸で滴定したところ、12.0ml を要した。次に、この滴定後の水溶液に指示薬としてメチルオレンジを 1~2 滴加えて滴定を続けたところ、終点までにさらに 0.10mol/l 塩酸 10.0ml を要した。

- (1) 下線部の器具を図示せよ。
- (2) フェノールフタレインを用いた最初の滴定で、炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムはそれぞれどのように変化したか。化学反応式で表せ。
- (3) メチルオレンジを用いた第 2 段目の滴定でおこる中和反応を化学反応式で表せ。
- (4) 滴定にともなう水溶液の色の変化について説明せよ。
- (5) 最初の混合水溶液 1000ml 中には、炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムがそれぞれ何 g ずつ含まれていたか。
- (6) 第 2 段目の中和点を知るために、メチルオレンジよりも pH の変色域の値が小さい指示薬を使用したとすると、この混合水溶液中の炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの量的関係は、(5) の場合と比較してどのように変わると予想されるか。説明せよ。



# 化学基礎編

## 第4章

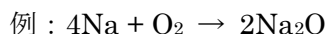
### ～ 酸化と還元 ～

## VII. 【酸化還元】

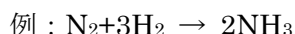
### ■酸化数■

〔定義〕 1個の原子の酸化の程度を表した数値のことで、それぞれの原子が電気的中性の単体の状態にある場合を基準の0とする。化合物中で着目した原子が、電子を  $n$  個失った(酸化された)状態にある場合、この原子の酸化数を  $+n$  とする。また、ある原子が電子を  $n$  個受け取った(還元された)状態にある場合、この原子の酸化数を  $-n$  とする。

イオン結合性の化合物



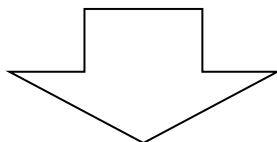
共有結合性の化合物（同種の共有結合を除く）



※電気陰性度で考える！！

( $\text{F} > \text{O} > \text{N} = \text{Cl} > \text{C} = \text{S} > \text{H} > \text{多くの金属} > \text{アルカリ土類金属} > \text{アルカリ金属}$ )

同種の共有結合の場合電子の移動はなかったものとする。



○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。	$\text{H}_2$ $\text{Cl}_2$ $\text{Fe}$
②単原子イオンの酸化数は、イオンの電荷に等しい。	$\text{Na}^+$ $\text{Cl}^-$ $\text{S}^{2-}$
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。	$\text{H}_2\text{O}$ : $\text{NH}_3$ : $\text{SO}_3$ :
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。	$\text{SO}_4^{2-}$ : $\text{NH}_4^+$ :
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。	$\text{KCl}$ $\text{CaSO}_4$

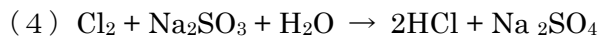
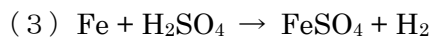
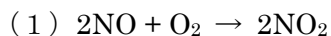
※  $\text{H}_2\text{O}_2$      $\text{CaH}_2$  (水素化カルシウム)     $\text{OF}_2$  (フッ化酸素)

○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。

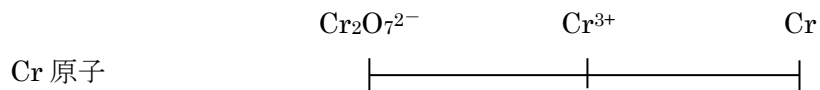
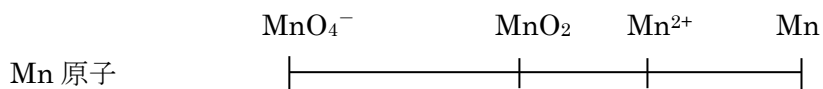
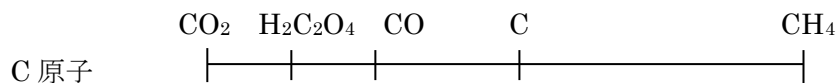
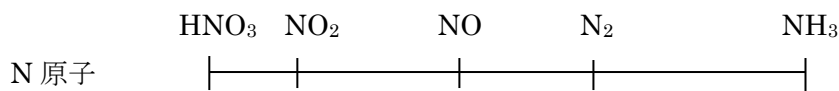
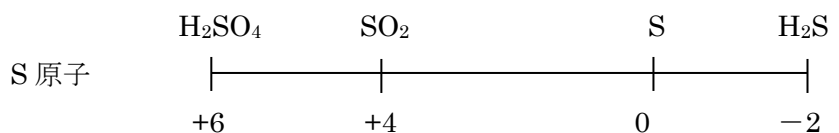
<例題> 次の化学反応式の中で、酸化剤、還元剤を答えよ。



○酸化数の範囲

各原子に存在する酸化数にはいくつかの段階がある。とりうる酸化数の範囲は最高 8 段階で、その上限の酸化数を最高酸化数、その下限の酸化数を最低酸化数という。

例



## ■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  $\text{H}_2\text{O}$  で O 原子の数を調整する。
- ③ H 原子の数を  $\text{H}^+$  で調整する。(中・アルカリ性下で  $\text{OH}^-$  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)	$\text{O}_3$	$\text{O}_3$	$\rightarrow \text{O}_2$
	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	$\text{X}_2(\text{Cl}_2 \text{ など})$	$\text{X}_2$	$\rightarrow \text{X}^-$
	希硝酸	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3$	$\rightarrow \text{NO}$
	濃硝酸	$\text{HNO}_3$	$\text{HNO}_3$	$\rightarrow \text{NO}_2$
	熱濃硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow \text{SO}_2$
	過マンガン酸カリウム(酸性)	$\text{KMnO}_4$	$\text{MnO}_4^-$	$\rightarrow \text{Mn}^{2+}$
	(中・塩基性)		$\text{MnO}_4^-$	$\rightarrow \text{MnO}_2$
	*過酸化水素 (酸性)	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}$
	(中・塩基性)		$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{OH}^-$
	*二酸化硫黄	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2$	$\rightarrow \text{S}$
還元剤	アルカリ金属	$\text{A}(\text{Na} \text{ など})$	$\text{A}$	$\rightarrow \text{A}^+$
	水素(高温)	$\text{H}_2$	$\text{H}_2$	$\rightarrow \text{H}^+$
	硫化水素	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\rightarrow \text{S}$
	シュウ酸	$(\text{COOH})_2$	$(\text{COOH})_2$	$\rightarrow \text{CO}_2$
	塩化スズ(II)	$\text{SnCl}_2$	$\text{Sn}^{2+}$	$\rightarrow \text{Sn}^{4+}$
	硫酸鉄(II)	$\text{FeSO}_4$	$\text{Fe}^{2+}$	$\rightarrow \text{Fe}^{3+}$
	ハロゲン化カリウム	$\text{KY}(\text{KI} \text{ など})$	$\text{Y}^-$	$\rightarrow \text{Y}_2$
	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	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow \text{O}_2$
	*二酸化硫黄	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_2$	$\rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

○代表的な酸化剤・還元剤について

**【過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$ 】**

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、 $\text{K}^+$ と濃い赤紫色の過マンガン酸イオン  $\text{MnO}_4^-$  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  $\text{MnO}_4^-$  は酸性溶液中では、マンガン(II)イオン  $\text{Mn}^{2+}$  (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  $\text{MnO}_4^-$  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  $\text{Cr}^{3+}$  (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  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ 】**

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  $\text{HNO}_3$ 】**

濃硝酸では二酸化窒素  $\text{NO}_2$  (赤褐色) が発生するが、希硝酸では一酸化窒素  $\text{NO}$  (無色) が発生することに留意する。

【1】硫酸酸性のシュウ酸を温めておき，過マンガン酸カリウム水溶液を加えると， $\text{MnO}_4^-$ の赤紫色が消え，気体が発生する。化学反応式を示せ。

【2】硫酸酸性にした過酸化水素水に，ヨウ化カリウム水溶液を加えると，ヨウ素（黒紫色）を遊離する。化学反応式を示せ。

【3】硫化水素と二酸化硫黄を反応させると，単体の硫黄（淡黄色）を遊離する。化学反応式を記せ。

【4】硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液(赤橙色)に二酸化硫黄を通じた。化学反応式を記せ。

【5】銅と希硝酸の反応の化学反応式を記せ。

【6】銅と濃硝酸の反応の化学反応式を記せ。

## ■酸化還元滴定■

<例題1>

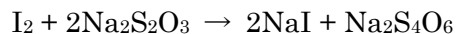
シュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (式量 126) 0.756g とり，水に溶かして 100mL とする。このシュウ酸水溶液 10 ml をコニカルビーカーに測りとり，ここへ 6mol/L 希硫酸 10mL を加えたものを，約 70℃の湯で温めておく。この溶液が温かいうちに，濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットから滴下したところ，16.00mL 加えた時点で，ちょうど溶液の色が 無色 から 淡赤色 へ変化した。

この過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。

○ヨウ素適定

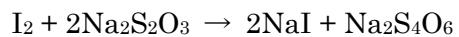
<例題 2> ヨウ素酸化適定 (ヨージメトリー)

0.10mol/lのヨウ素溶液 (ヨウ化カリウム含む) 50mlに, 二酸化硫黄をゆっくりと通し完全に吸収させた。この吸収液中に残ったヨウ素をデンプンを指示薬として 0.050mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で適定したところ, 20mlを加えたときに溶液の色が変化した。吸収させた二酸化硫黄の物質量はいくらか。ただし, チオ硫酸ナトリウムとヨウ素とは, 次のように反応するものとする。



<例題3> ヨウ素還元適定 (ヨードメトリー)

濃度未知の過酸化水素水 10mℓに、過剰のヨウ化カリウムの硫酸酸性溶液を加えたらヨウ素が遊離した。ここへ、デンプンを指示薬として加え、0.10mol/ℓのチオ硫酸ナトリウム水溶液で適定していくと、10mℓ加えたところで指示薬の色が消失した。もとの過酸化水素水のモル濃度を求めよ。ただし、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムとの反応は次式の通りとする。

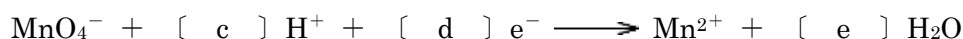


【1】 次の (1) ~ (4) のうち, おこらない反応を 1 つ選べ。ただし, 酸化力の強さは,  $\text{Br}_2 > \text{O}_2 > \text{I}_2 > \text{S}$  の順である。



【2】 次の文を読み, 下の (1) ~ (4) に答えよ。

硫酸酸性溶液中において, 過マンガン酸カリウム水溶液でシュウ酸水溶液を滴定する。この反応における [ 1 ] 剤である過マンガン酸カリウムは, 水によく溶け [ 2 ] 色の過マンガン酸イオン( $\text{MnO}_4^-$ )を生じる。 $\text{MnO}_4^-$ は硫酸酸性下で強い [ 3 ] 作用を示し, 下の式のように [ 4 ] 剤から [ 5 ] を受け取り, 淡桃色(ほぼ無色)のマンガンイオン( $\text{Mn}^{2+}$ )になる。この反応の前後で, Mn の酸化数は [ a ] から [ b ] に変化する。



(1) 文中の空欄 [ 1 ] ~ [ 5 ] に当てはまる語句を, [ a ] ~ [ e ] には適切な数字を書け。

(2) この反応におけるシュウ酸の半反応式を書け。

(3) 硫酸酸性下での過マンガン酸カリウム水溶液とシュウ酸水溶液との化学反応式を書け。

(4) 硫酸酸性下でシュウ酸水溶液 30.0mL に, 0.150mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を加えていったところ, 40.0mL で溶液の色が変化した。この時のシュウ酸水溶液のモル濃度[mol/L]はいくらか。有効数字 3 桁で答えよ。

(2011 年 工学院大)

【3】次の文章を読み、問（1）～問（7）に答えよ。

医療用のオキシドールに含まれる過酸化水素水の濃度を次の操作で求めた。

〔操作Ⅰ〕まず、過マンガン酸カリウム水溶液の正確な濃度を次の操作で求めた。

純粋なシュウ酸二水和物の結晶( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 6.30g を純水に溶解し、メスフラスコを用いて 1L の水溶液を調製した。このシュウ酸水溶液 10.0mL を正確にホールピペットでコニカルビーカーにとり、純水を約 20mL 加え、①さらに希硫酸を加えて酸性とした。この混合溶液を約 70℃ に加温した後、過マンガン酸カリウム水溶液を、ビュレットを用いて少しずつ滴下し、その都度よく振り混ぜた。10.00mL 加えたところで、②滴定は終点に達した。

〔操作Ⅱ〕続いて〔操作Ⅰ〕で濃度が決定された過マンガン酸カリウム水溶液を用いて、オキシドールに含まれる過酸化水素水の濃度を求めるために、次の実験を行った。

100mL のメスフラスコにオキシドール 10.0mL を正確にホールピペットでとり、純水を加えて 100mL とした。この溶液 10.0mL を正確にホールピペットでとり、コニカルビーカーに入れて、希硫酸を適量加えた。この溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を、ビュレットを用いて少しずつ滴下し、その都度よく振り混ぜた。20.00mL 加えたところで、滴定は終点に達した。

- (1) 〔操作Ⅰ〕における滴定の化学反応式を書け。
- (2) シュウ酸二水和物は、なぜ標準物質として用いることができるか説明せよ。
- (3) 下線部①において硫酸のかわりに塩酸を用いることはできない。この理由について化学反応式を用いて答えよ。
- (4) 下線部②における滴定の終点は、どのような変化で判断できるか。簡潔に説明せよ。
- (5) 過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を、計算過程を示して求めよ。
- (6) 〔操作Ⅱ〕における滴定の化学反応式を書け。
- (7) オキシドールに含まれる過酸化水素水のモル濃度を有効数字 3 桁で、計算過程を示して求めよ。

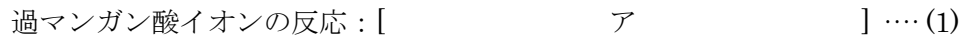
(2014 年 信州大)

【4】次の記述を読んで、問い(問 11～問 15)に答えよ。

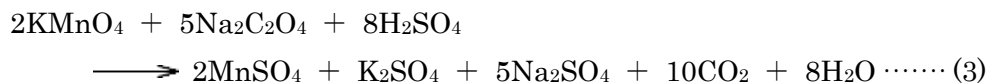
化学的酸素要求量(COD, chemical oxygen demand)は、水中の有機物を酸化分解するのに必要とされる酸素の量である。COD の測定法の 1 つは、次のとおりである。

まず試料水中に含まれる有機物を、過剰の過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加えて酸化する。次に、加えた過マンガン酸カリウムと過不足なく反応するシュウ酸ナトリウムを加える。未反応のシュウ酸ナトリウムをさらに過マンガン酸カリウム水溶液で滴定することにより、有機物の酸化に要した過マンガン酸カリウムの量が求められる。

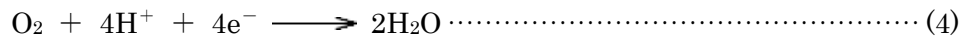
この過程における過マンガン酸イオンおよびシュウ酸イオンの反応を  $e^-$  を含むイオン反応式で書くと、



となる。したがって、式(1)および(2)より、過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムの反応は、式(3)のように表わすことができる。



一方、酸素分子の反応は  $e^-$  を含むイオン反応式で書くと、



となる。式(1)と(4)との比較から、試料水中の有機物の酸化に要した過マンガン酸カリウムの物質量を酸素の物質量に換算し、COD[mg/L](試料水 1L 中に含まれる有機物を酸化するのに必要な酸素の質量[mg])を算出する。

試料水 A の COD を求めるため、次の 1～4 の操作を行った。ただし、試料水 A には還元性を示す無機化合物は存在しないものとする。

1. コニカルビーカーに試料水 A を正確に 50mL とり、6.0mol/L の硫酸水溶液を 5.0mL 加えた。
2.  $2.0 \times 10^{-3}$ mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液 10mL を [ ウ ] を用いて正確に量りとり、1 のコニカルビーカーに加え、30 分間沸騰させた。反応後、過マンガン酸カリウムの色は消えていなかった。
3. 2 の溶液の温度を 60～80℃とし、 $5.0 \times 10^{-3}$ mol/L のシュウ酸ナトリウム水溶液を正確に 10mL 加えて振り混ぜると、過マンガン酸カリウムの色が消えた。
4. [ エ ] に入れた  $2.0 \times 10^{-3}$ mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で、3 の溶液を滴定したところ、終点(水溶液が淡 [ オ ] 色を呈する)までに 1.50mL を要した。

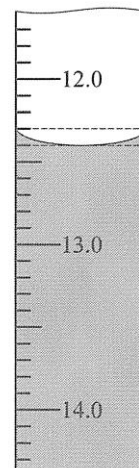
問 1 文中の [ ア ], [ イ ] には適切なイオン反応式を, [ ウ ], [ エ ] には適切な器具名を, [ オ ] に適切な色を記入せよ。

問2 器具[エ]に入れた水溶液の目盛が右記のようになった。このときの目盛[mL]を小数点以下第2位まで読め。

問3 1.0Lの試料水Aに含まれる有機物を酸化するのに必要な過マンガン酸カリウムの物質質量[mol]はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

問4 試料水AのCOD[mg/L]はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

問5 次の化合物(a)~(e)のうち、試料水に含まれると過マンガン酸カリウムにより酸化され、CODの測定値に影響を及ぼすものすべてを記号で答えよ。



器具[エ]の一部(目盛の単位 mL)

- (a) 硫酸鉄(II)                      (b) 硝酸鉄(III)                      (c) 過酸化水素  
(d) 硫酸ナトリウム                      (e) ミョウバン(硫酸カリウムアルミニウム十二水和物)

(2013年 神戸薬科大)

# 化学基礎編

## 第5章

### ～ 電池・電気分解 ～

## ■金属のイオン化傾向■

	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	(H <sub>2</sub> )	Cu	Hg	Ag	Pt	Au		
乾いた空気 中での酸化	常温で速やかに酸化される																	
	加熱により酸化される																	
	強熱により酸化される(Mg～:酸化被膜を生じ内部保護)													酸化されない				
水との反応	常温で反応																	
	熱水と反応																	
	高温の水蒸気と反応								反応しない(逆に高温下水素で還元)									
酸化物の還元																	加熱により還元	
	還元されにくい(融解塩電解を用いる)					CやCOによって還元される												
酸との反応	希酸に溶けて水素を発生する																	
	酸化力のある酸に溶ける																	
	王水に可溶																	

### 酸との反応

- (a) Pb は塩酸や硫酸とは最初反応するが PbCl<sub>2</sub> や PbSO<sub>4</sub> が水に溶けにくいのでほとんど反応が進まない。
- (b) Al, Fe, Ni は濃硝酸や濃硫酸には溶けない。不動態(酸化被膜を作り, 内部を保護)の形成
- (c) 両性金属 (Al, Zn, Sn, Pb) は強塩基とも反応して溶け, H<sub>2</sub> を発生
- (d) 酸化力のある酸とは,  $\left\{ \begin{array}{l} \text{希硝酸 HNO}_3 \rightarrow \text{NO を発生} \\ \text{濃硝酸 HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 \text{ を発生} \\ \text{熱濃硫酸 H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 \text{ を発生} \end{array} \right.$
- (e) Pt, Au は安定であるが, 王水 (HNO<sub>3</sub> : HCl=1 : 3 の混合溶液) でのみ溶ける
- (f) 金属の精錬(金属化合物を還元して金属の単体を取り出すこと)において, イオン化傾向の大きい金属は, 金属塩を融解状態にして電気分解を行うと, 金属の単体が得られる。この方法を融解塩電解という。

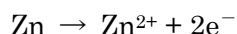
## VIII. 【電池】

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。

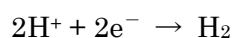
### ■ボルタ電池■ (+) Cu | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) | Zn(-) (1800年 実用的ではない)

亜鉛板 Zn と銅板 Cu とを希硫酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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。

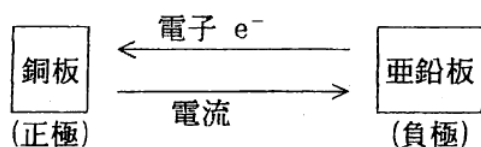
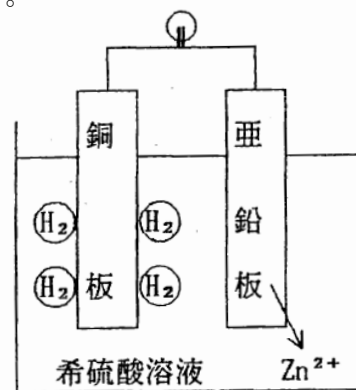
- (1) イオン化傾向は Zn > (H<sub>2</sub>) > Cu なので、Zn が Zn<sup>2+</sup> となって希硫酸中に溶け出す。このとき電子 e<sup>-</sup> は亜鉛板に残る。  
(e<sup>-</sup> は溶液中に溶け出さない。)



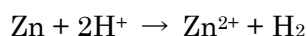
- (2) 亜鉛板に残った e<sup>-</sup> は導線を通して銅板に移動し、銅板の表面で溶液中の H<sup>+</sup> と結びついて H<sub>2</sub> となる。(亜鉛板から来た e<sup>-</sup> は銅板上で消費される。) 銅板そのものは変化しない。



- (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。



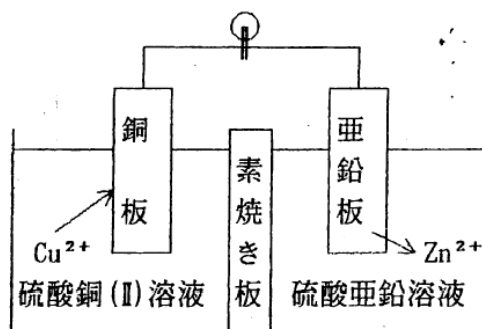
ボルタ電池の反応をまとめると、



- (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う。これは、銅板の表面に H<sub>2</sub> が付着して膜となり、電流が流れにくくなるとともに、H<sub>2</sub> が逆に H<sup>+</sup> 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> や二クロム酸カリウム K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> など)を加える。そうすると、生成した H<sub>2</sub> が H<sub>2</sub>O 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 | CuSO<sub>4</sub>(aq) // ZnSO<sub>4</sub>(aq) | Zn(-) (1836年)

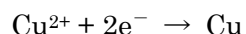
中央を素焼き板で区切った容器の一方に硫酸銅(II)溶液, 他方に硫酸亜鉛溶液を入れる。硫酸銅(II)溶液中に銅板を入れ, 硫酸亜鉛溶液中に亜鉛板を入れて, 両極板を導線でつなぐ。



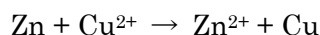
- (1) イオン化傾向により, 亜鉛板からは Zn が溶液中に溶け出す。



- (2) 亜鉛板に残った電子は, 銅板に移動して溶液中の Cu<sup>2+</sup>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<sup>-</sup>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。

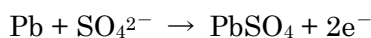
- (4) 素焼き板は微細な孔をもっており, ZnSO<sub>4</sub>(aq)と CuSO<sub>4</sub>(aq)の拡散による混合を防いでいる。(両液を混合してしまうと, 亜鉛板上でのみの反応となってしまうため。)しかし, ほんの少しのイオンの通過はできるため, 電荷のバランスを保つように, Zn<sup>2+</sup>が CuSO<sub>4</sub>aq 側へ, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が ZnSO<sub>4</sub>(aq)側へ移動する。これにより, 外部回路では電子の移動により ZnSO<sub>4</sub>(aq)から CuSO<sub>4</sub>(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 KNO<sub>3</sub>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■ (+) PbO<sub>2</sub> | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) | Pb(-) (1859年 自動車のバッテリーなどに使用)

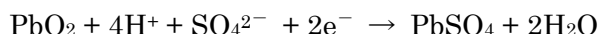
鉛板 Pb(灰色)と二酸化鉛板 PbO<sub>2</sub>(褐色)を希硫酸溶液中に浸し、導線でつないだ電池を鉛蓄電池という。

(1) 鉛板は溶液中の硫酸イオン SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と反応して硫酸鉛(II)PbSO<sub>4</sub>になる。(電子 e<sup>-</sup>を放出する。)



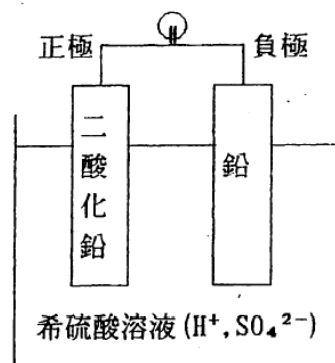
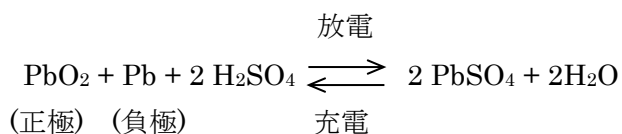
このとき放出した電子は導線を通して二酸化鉛に移動する。

(2) 二酸化鉛板は溶液中の水素イオン H<sup>+</sup>や硫酸イオン SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、さらに鉛板から来た電子 e<sup>-</sup>と反応して硫酸鉛(II) PbSO<sub>4</sub>になる。(電子 e<sup>-</sup>を受け取る。)



(3) 電子 e<sup>-</sup>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 PbO<sub>2</sub>が正極、鉛 Pb が負極になる。鉛蓄電池は分極が起こらない。

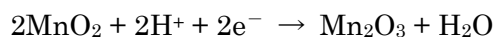
(4) ボルタ電池や乾電池のように、起電力の回復しない使い捨ての電池を一次電池という。充電により繰り返し使用できる電池を二次電池または蓄電池という。鉛蓄電池は二次電池に分類され、充電可能である。充電のときの反応は、放電のときとは逆の反応になる。このとき、外部電源の正極を鉛蓄電池の正極に、負極を負極に接続する。放電、充電のときの反応をまとめると、



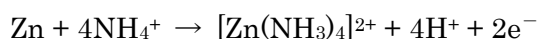
■マンガン乾電池■(+)MnO<sub>2</sub> , C | ZnCl<sub>2</sub>(aq), NH<sub>4</sub>Cl(aq) | Zn(-)

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)MnO<sub>2</sub>が用いられる。

(1) 正極では MnO<sub>2</sub> が Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に還元される反応である。

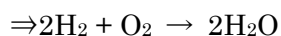
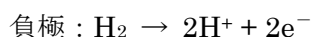
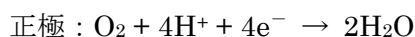


(2) 負極では Zn の単体が Zn<sup>2+</sup>に酸化される反応であり，起電力を大きくするために，アンミン錯イオンの生成反応が利用されている。また，放電によって生じた Zn<sup>2+</sup>がそのまま電池内部にたまると，Zn<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → Zn が起こり，起電力が低下するが，アンミン錯イオンの生成により，この反応が起こりにくくなっている。



■酸素・水素燃料電池（リン酸型）■(+)O<sub>2</sub> , Pt | H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(aq) | Pt, H<sub>2</sub>(-)

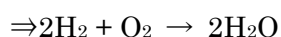
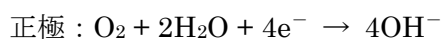
水素の燃焼にともなうエネルギーを電気エネルギーに変換するものである。



※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）■(+)O<sub>2</sub> , Pt | KOH(aq) | Pt, H<sub>2</sub>(-)

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。

【1】 次の記述中の A, B, C, D, E, F, G は, 亜鉛, 銀, スズ, 鉄, 銅, ナトリウム, 鉛のいずれかである。次の記述より A~G がそれぞれの金属に該当するかを推定し, 元素記号で答えよ。

- (1) E の陽イオンを含む水溶液に A をつるすと, A の表面に E が樹枝上に析出する。
- (2) B と E を電極として電池をつくると, B が正極, E が負極になる。
- (3) B と D を空气中で強熱すると, B は表面が酸化されるが D は酸化されない。
- (4) G と F を接触させると, F は単独の場合より容易に腐食されるが, A と F を接触させると F は単独の場合より腐食されにくくなる。
- (5) C は常温で水と激しく反応して水素を発生する。
- (6) A, C, F, G は希塩酸に溶けて水素を発生するが, B, D, E は塩酸に溶けない。E が塩酸に溶けない理由は, 生成した塩化物が水に溶けず, 金属表面をおおうためである。

【2】 電池に関する次の記述のうち, 誤っているものを記号で示せ。

- (ア) ボルタ電池では, 負極の亜鉛表面で還元反応がおこる。
- (イ) 亜鉛と銅を組み合わせてつくった電池は, 銅と銀を組み合わせてつくった電池よりも大きな起電力を示す。
- (ウ) マンガン乾電池では, 酸化マンガン (IV) は正極の作用をするとともに, 水素の発生を防ぎ, 分極を減少させている。
- (エ) 鉛蓄電池では, 充電すると電解質溶液の密度が増加する。
- (オ) ダニエル電池では, 放電が進んでも電解質溶液のイオンの総物質量は変わらない。

(東京工業大)

## IX.【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。

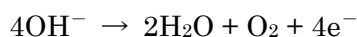


なお、電解液中の陰イオンが酸化される反応はおこらない。

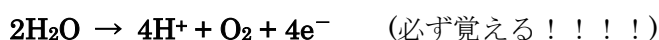
(2) ハロゲン化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) が存在する溶液を電気分解すると、陽極にそれぞれの単体( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ )が生成する。

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  $4\text{OH}^-$  を足す。



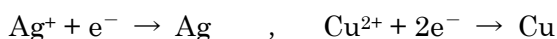
(4) それ以外の場合、水分子が分解し、酸素が発生する。



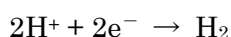
### ■陰極での反応■

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。

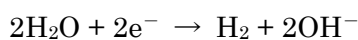
(1) 水素よりイオン化傾向が小さい金属( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ )が析出



(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。



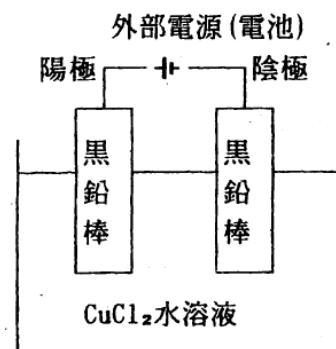
(3) それ以外の場合、上の式の両辺に  $2\text{OH}^-$  を足す。



<例>

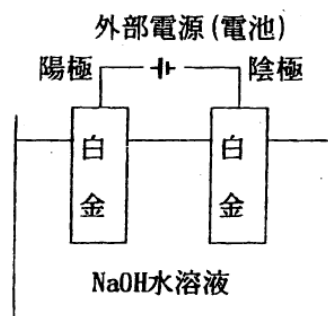
【1】塩化銅(II)  $\text{CuCl}_2$  水溶液の電気分解 (電極は黒鉛棒 C)

溶液中には  $\text{CuCl}_2$  が電離して  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  が溶けており、さらに水が存在する。



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

溶液中には  $\text{NaOH}$  が電離して  $\text{Na}^+$  と  $\text{OH}^-$  が溶けており、さらに水  $\text{H}_2\text{O}$  が存在する。



【3】硫酸銅(II)  $\text{CuSO}_4$  水溶液の電気分解 (電極は白金)

溶液中には、 $\text{CuSO}_4$  が電離して  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  が溶けている。

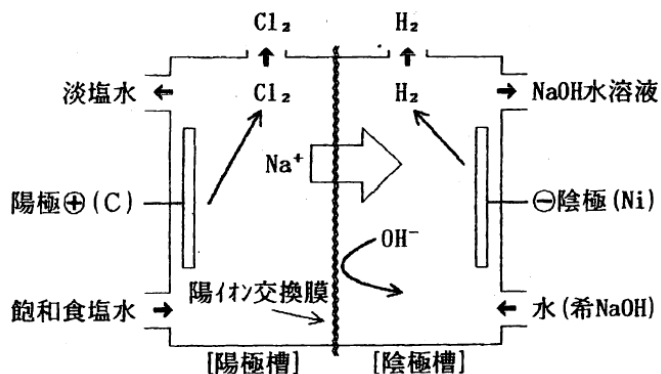
## ■陽イオン交換膜法■

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。

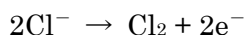
容器を陽イオン交換膜(陽イオンのみ通過できる膜)で区切り、一方に飽和食塩水を入れ、他方に水を入れる(実際には水に少し NaOH を溶かしている)。飽和食塩水を入れた方を陽極とし、水を入れた方を陰極として

電気分解する。陽極槽に飽和食塩水を加えていくと、 $\text{Cl}^-$  は  $\text{Cl}_2$  となって発生するが、残された  $\text{Na}^+$  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、 $\text{H}_2\text{O}$  は分解して  $\text{H}_2$  が発生し、 $\text{OH}^-$  が生成する。 $\text{OH}^-$  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。

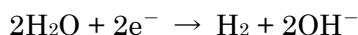
結局、陰極槽には NaOH が増加していき、これを取り出して濃縮し、NaOH(固)をつくる。陽極槽では薄くなった食塩水を取り出し、飽和食塩水を加えて、電気分解を続けることになる。イオン交換膜法では、NaOH のほかに、 $\text{H}_2$  や  $\text{Cl}_2$  も得られ、利用されている。



<陽極での変化>



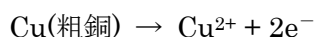
<陰極での変化>



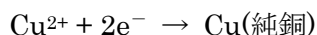
## ■銅の電解製錬■

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。

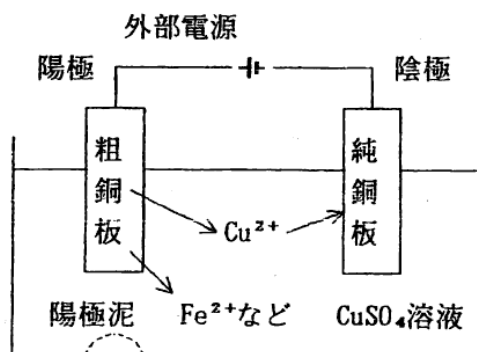
<陽極での変化>



<陰極での変化>



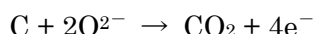
粗銅中の不純物で、銅よりイオン化傾向の大きい金属(Zn, Fe, Ni など)は、溶液中に溶けて、イオンのまま残っている。銅よりイオン化傾向の小さい金属(Ag, Au など)は、陽イオンにならないで、陽極板(粗銅板)の下に沈殿する。これを陽極泥といい、銀や金などの貴金属が回収される。



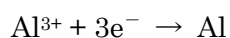
## ■融解塩電解■

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の融点は  $2054^\circ\text{C}$  と高いので、氷晶石  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  を加えて融点を下げて(凝固点降下)、 $977^\circ\text{C}$  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  $\text{e}^-$  が  $1\text{mol}$  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  $\text{e}^-$  の係数比から，目的物質の生成量を求める。

<例題 1 >

電池に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

素焼き板で仕切られた水槽，8.00g の亜鉛板，8.00g の銅板，1mol/L 硫酸亜鉛水溶液 500mL，1mol/L 硫酸銅(II)水溶液 500mL を用いて電池をつくった。図 2 のように電球をつないだところ，金属板 A から金属板 B に導線を介して電流が流れた。このとき金属板 A と金属板 B の間で発生する電位差を，電池の  という。また，導線に電子を送り出す極を  極，導線から電子が流れ込む極を  極といい，このように電池の両極を導線でつないで電流を流すことを，電池の  という。

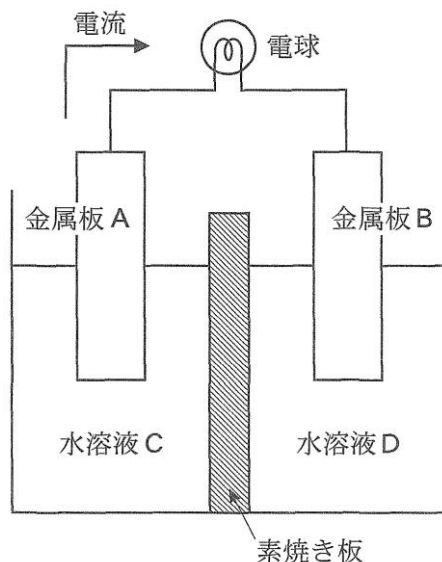


図 2

- 問 1 文章中の  から  にあてはまる適切な語句を書け。
- 問 2 図 2 の金属板 A，金属板 B，水溶液 C，水溶液 D としてもっとも適切なものは何か，それぞれ書け。
- 問 3 金属板 A と金属板 B の表面でおこる反応を，電子  $e^-$  を含むイオン反応式でそれぞれ書け。
- 問 4 図 2 の素焼き板の役割を説明せよ。
- 問 5 1.00A の電流が 64 分 20 秒間流れたとき，金属板 A は何 g になるか。計算過程を示し，有効数字 3 桁で答えよ。

(2012 年 茨城大)

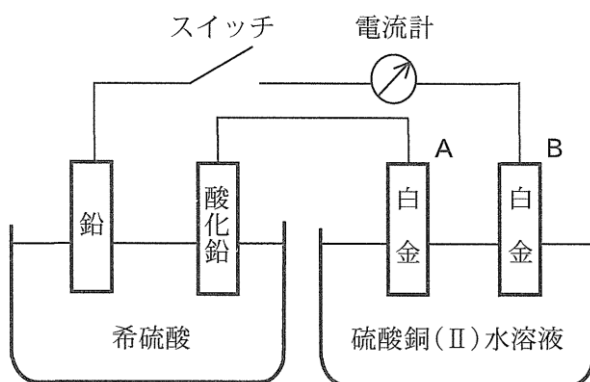
<例題 2>

次の文章を読み、問 1～問 6 に答えよ。

図のように、鉛蓄電池と電解槽と電流計を直列につないだ。

電解槽には、0.200mol/L の硫酸銅(II)水溶液が 200mL 入っている。電解槽の電極には白金板を用い、2.00A の電流で 32 分 10 秒間電気分解した。電解槽では、図の A の白金板は陽極として、B の白金板は陰極として作用する。B の電極には **ア** が析出した。

電気分解に使った鉛蓄電池は、密度 1.20g/cm<sup>3</sup>、質量パーセント 30.0% の希硫酸 0.500L に、鉛を負極として、酸化鉛(IV)を正極として浸した電池である。  
 (a)鉛の電極では **イ** 反応が起き、(b)酸化鉛(IV)では **ウ** 反応が起きる。放電を続けると両極に白色の **エ** を生じ起電力が低下する。放電した鉛蓄電池の電極にそれぞれ別の電源の電極を接続し、電流を流すことで充電することができる。充電によって繰り返し使用できる電池を **オ** 電池という。



問 1 文中の **ア**～**オ** に入る適切な語句を、次のカッコの中から一つずつ選び記入せよ。同じ語句を繰り返し使用してもよい。

[酸化, 還元, 銅, 鉛, 硫酸銅(II),  
 硫酸鉛(II), 酸化銅(II), 酸化鉛(IV), 一次, 二次]

問 2 下線部(a)および(b)で起こる反応について、電子 e<sup>-</sup>を含むイオン反応式を記入せよ。

問 3 電解槽の白金板電極 A での電子 e<sup>-</sup>を含むイオン反応式を記入せよ。また、両電極の白金板を銅板に換えた場合の電極 A での電子 e<sup>-</sup>を含むイオン反応式を記入せよ。

問 4 鉛蓄電池の鉛電極(負極)の質量変化を有効数字 2 桁で答えよ。計算過程も示せ。

問 5 電解槽の電気分解後の硫酸銅(II)のモル濃度 mol/L を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も示せ。ただし、電気分解後の気体の発生による体積変化と、温度変化による体積変化は無視できるものとする。

問 6 鉛蓄電池の放電後の希硫酸の質量パーセントを有効数字 3 桁で求めよ。計算過程も示せ。

(2013 年 金沢大)



【1】 次の問いに答えよ。ただし、 $\text{Pb} = 207$ 、 $\text{S} = 32$ 、 $\text{O} = 16$ 、 $\text{H} = 1$  とせよ。

- (1) 鉛蓄電池を放電して  $5.79 \times 10^4 \text{C}$  の電気量を取り出した。
  - (a) この放電により、正極の質量は何 g 増加または減少したか。
  - (b) 放電前の硫酸溶液の質量が 1000g、濃度が 32.0%であったとき、放電後の硫酸の濃度は何%か。
- (2) 質量%濃度 25.0%の希硫酸が同量充填された 6 個の鉛蓄電池を直列に接続し、5.00A の電流で 1930 秒充電したところ希硫酸の濃度は 30.0%になった。最初の 6 個の鉛蓄電池に充填された希硫酸の総質量は何 kg か。

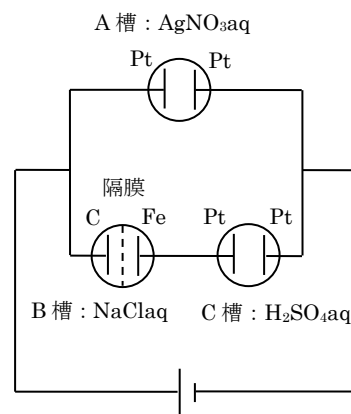
【2】 硝酸銀水溶液に白金電極を浸し、9.65A の電流を 10 分間通じた。 $\text{Ag} = 108$

- (1) 各極の変化を、 $e^-$ を含むイオン反応式で表せ。
- (2) 流れた電気量は何 C か。また、移動した電子は何 mol か。
- (3) 陽極で発生する気体は何か。また、その体積は標準状態で何 ml か。
- (4) 陰極の質量は何 g 変化するか。増、減の別を付して答えよ。
- (5) 両極を銀にすると、極板での反応はそれぞれどう変わるか。

【3】図のような装置を組み立て、1.0Aの電流を48分15秒間流して電解を行ったところ、電解槽Aの陰極にはAgが2.16g析出した。以下の問いに答えよ。

ただし、 $A_g = 108$ ,  $\log_{10}2 = 0.30$ ,  $\log_{10}3 = 0.48$  とする。

- (1) A槽の陽極に発生した気体の体積は、標準状態で何mlか。
- (2) C槽の陰極に発生した気体の体積は、標準状態で何mlか。
- (3) B槽の陰極液を500mlとすると、電解後の陰極液のpHはいくらになるか。



【4】0.010mol/lの硫酸銅(Ⅱ)水溶液 500mlを、両極とも白金電極を用いて、1.2Aの電流で16分5秒間、電解を行った。次の問いに答えよ。ただし、電気分解は電気効率100%で行われ、その前後での溶液の体積変化は無視してよい。  
 $\log_{10}2 = 0.30$  とする。

- (1) 陽極で発生した酸素は、27°C、 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$  で何lか。
- (2) 陰極では、最初銅が析出し、次いで水素が発生する。析出した銅と発生した水素はそれぞれ何gか。
- (3) この水溶液の電気分解後のpHはいくらか。

【5】次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

〔I〕図1は塩化ナトリウム水溶液の電気分解（電解）の反応槽を模式的に示したものである。陽極と陰極は陽イオン交換膜で仕切られており、陽極で生成したアと陰極で生成したイおよびウとは、互いに混ざり合うことはない。また、エのみが選択的に陽イオン交換膜を通り抜けるため、電気分解により陰極側の室ではウとエの濃度が高くなる。この電気分解法の特徴は、隔膜法と比べ純度の高いオの水溶液が得られる点にある。

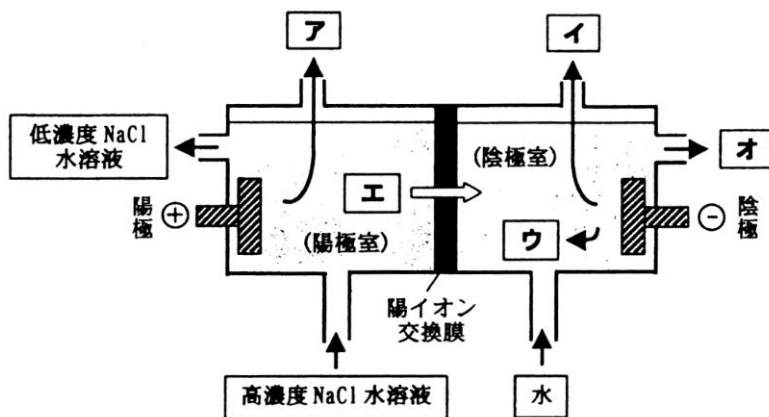


図1 陽イオン交換膜を用いた塩化ナトリウム水溶液の電気分解

問1 ア～オに当てはまる物質名を記せ。

問2 図1の陰極室へ毎分10.0kgずつ水を供給して、質量モル濃度5.00mol/kgのオの水溶液を連続的に得るためには、何kAの電流で電気分解を行えばよいか。計算過程を解答欄に示し、有効数字3桁で答えよ。ただし、 $1F = 9.65 \times 10^4 C/mol$  とし、反応は電流に対して100%進行するものとする。

〔II〕陽イオン交換膜中の酸性基（例えば $-SO_3H$ ）も、通常の酸と同じように水の中で電離する。そのため、図2のように、水や気体を容易に通すことができる多孔質の電極を陽イオン交換膜の両側に密着して取り付けると、電気分解の際、純水を供給するだけで陽極からは酸素が、陰極からは水素が発生する。また、この逆反応を利用したものが、図3に示す水素-酸素燃料電池である。

問3 図2の陽極および陰極での反応を化学反応式で示せ。

問4 図3のカとキに供給する気体の物質名を記せ。

問5 図3において、水が生成するのはどちらの室か。

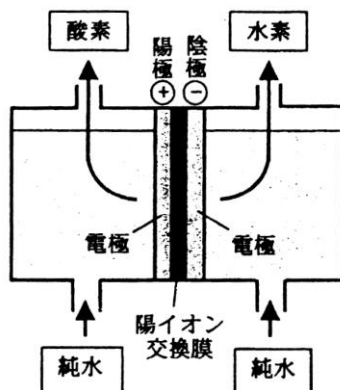


図2 陽イオン交換膜を電解質として利用した純水の電気分解

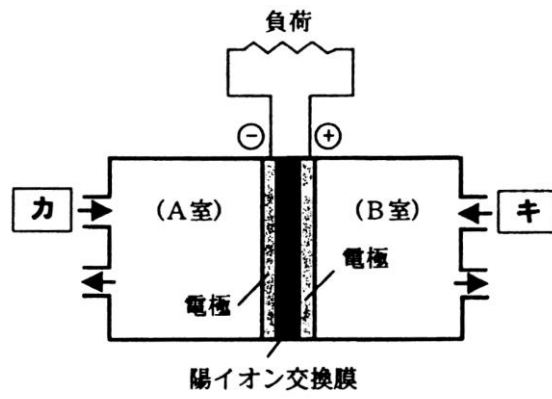


図3 陽イオン交換膜を電解質として利用した水素—酸素燃料電池

(2002年 大阪大)

