

本科 1 期 7 月度

解答

Z会東大進学教室

難関大化学 / 難関大化学 T



11章 典型金属

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 A ; NaHCO₃ B ; NH₄Cl C ; Na₂CO₃ D ; Ca(OH)₂ E ; CaCl₂
a ; 2 b ; 2 c ; 2 d ; 2

問2 $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$

問3 1) ; 二酸化炭素 2) ; 酸化カルシウム 3) ; NaHCO₃ 4) ; Na₂CO₃

問4 5.0kg

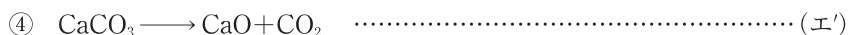
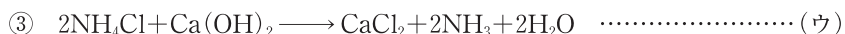
問5 5) ; 1.0×10^2 mol 6) ; 90%

解説

問1, 問2 アンモニアソーダ法

安価な NaCl と CaCO₃ を原料にして、ガラスの原料などとして有用な Na₂CO₃ を工業的につくる方法である。NaCl と CaCO₃ を直接反応させることはできないが、次のような段階を経ることにより Na₂CO₃ を得ることができる。また、中間生成物である CO₂ と NH₃ を完全に再利用できる点でもすぐれた方法であるといえる。

①～④の工程を表す化学反応式は以下のとおりである。



全工程を1つの反応式にまとめると、(ア)式×2+(イ)式+(ウ)式+(エ')式+(エ)式より



問3 1), 2) 一般に、非金属元素の酸化物を酸性酸化物という。酸性酸化物は水に溶けて酸となり、また塩基と直接反応し、塩を形成する。ただし、CO や NO など水に溶けない物質は酸性酸化物には含まれない。一般に、両性金属(Al, Zn, Sn, Pb)を除く金属元素の酸化物を塩基性酸化物という。塩基性酸化物は水に溶け水酸化物、つまり塩基となり、酸と直接反応する。

3) 酸性塩は、分子内に多価の酸の水素イオン H⁺が残っている塩のことであり、NaHSO₄, NaHCO₃, NaH₂PO₄, Na₂HPO₄ が有名である。ただし、酸性塩は水に溶けて酸性を示すとは限らないので、注意が必要である。

4) アンモニアソーダ法の工程にあらわれる塩は、NaCl(正塩・中性), NaHCO₃(酸性塩・塩基性), NH₄Cl(正塩・酸性), Na₂CO₃(正塩・塩基性), CaCO₃(正塩・水に難溶 [白色

沈殿)], CaCl_2 (正塩・中性)である。

問4 ※式より, Na_2CO_3 (式量 106)の生成に必要な CaCO_3 (式量 100)の物質量は, 反応した NaCl (式量 58.5)の物質量の $\frac{1}{2}$ である。よって, 5.85kg の NaCl の反応に必要な CaCO_3 の質量は

$$\frac{5.85}{58.5} \times \frac{1}{2} \times 100 = 5.00 \text{ [kg]}$$

問5 5) NaHCO_3 を熱分解すると, Na_2CO_3 , CO_2 , H_2O が等物質量で発生する。



質量保存則より, 生じた CO_2 と H_2O の質量の合計は

$$(9.0 - 5.9) \times 1000 \text{ [g]}$$

よって, CO_2 (分子量 44)と H_2O (分子量 18)を x [mol]とすると, 以下が成り立つ。

$$44x + 18x = (9.0 - 5.9) \times 1000$$

$$\therefore x = 50 \text{ [mol]}$$

以上より, NaHCO_3 の熱分解によって失われた CO_2 と H_2O の物質量の合計は, 100 mol である。

6) 生成した Na_2CO_3 も 50 mol であり, その質量は 50×106 [g]である。よって, 炭酸ナトリウムの純度は

$$\frac{50 \times 106}{5.9 \times 10^3} \times 100 = 89.8 \text{ [%]}$$

【2】

解答

- 問1 ア；アルカリ金属 イ；アルカリ土類金属 ウ；大きい
 エ；熔融塩電解(融解塩電解) オ；石油(灯油) カ；橙 キ；CaCO₃
- 問2 製造法；アンモニアソーダ法(ソルバー法) 2つの添加物；CO₂, NH₃
- 問3 a)；Ca+2H₂O → Ca(OH)₂+H₂ b)；Ca(OH)₂+CO₂ → CaCO₃+H₂O
 c)；CaCO₃+CO₂+H₂O ⇌ Ca(HCO₃)₂ d)；CaCO₃ → CaO+CO₂
- 問4 ②；CaSO₄· $\frac{1}{2}$ H₂O ③；CaSO₄

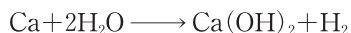
解説

問1 Hを除く1族元素をアルカリ金属元素, Be, Mgを除く2族元素をアルカリ土類金属元素という。一般に, 同周期の原子や, 電子配置が等しいイオンでは, 原子番号が大きき陽子数が多いほど, 最外殻電子を強く引きつけるため, 半径が小さくなる。また, それぞれ同族元素では, 原子番号が大きくなるほど, 原子核(+電荷をもつ)と最外殻電子(-電荷をもつ)の距離が大きくなるため, 原子核が最外殻電子を引きつける力は弱くなり, 電子は放出されやすくなる。したがって, それぞれ原子番号が大きくなるほどイオン化エネルギーが小さくなり, 陽イオンになりやすい(=反応が激しくなる)。

アルカリ金属はイオン化傾向が大きく, 常温でも水と激しく反応して水素H₂を発生する。第3周期のアルカリ金属であるナトリウムNaは, 次のように反応する。



アルカリ土類金属もイオン化傾向が大きい, すなわち還元力が大きいため, 常温でも水と酸化還元反応して水素を発生させる。



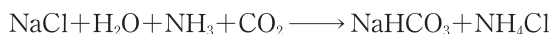
アルカリ金属もアルカリ土類金属も空気中ではすみやかに酸化されるため, 単体は天然には存在しない。そのため, 単体は酸化を防ぐために石油(灯油)中に保存する。また, 水溶液の電気分解では単体を得ることはできないので, 熔融塩電解(融解塩電解)によって単体を得る。

アルカリ金属およびアルカリ土類金属は, いずれも炎色反応を示す。

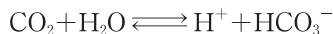
Li：赤 Na：黄 K：赤紫 Rb：赤

Cs：青 Ca：橙赤 Sr：紅 Ba：黄緑

問2 炭酸ナトリウムの工業的な製法はアンモニアソーダ法(ソルバー法ともいう)である。まず, 飽和食塩水にNH₃を十分に溶かし, CO₂を通じると, 比較的溶解度の小さいNaHCO₃が沈殿する。

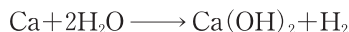


CO₂の水への溶解度は, それほど大きくない。



そこで, NH₃を十分に溶かし塩基性の溶液にすると, 上の平衡が右へ移動し, CO₂の溶解度が大きくなる。その結果, 溶液中に多量に存在するNa⁺, NH₄⁺, Cl⁻, HCO₃⁻から, 最も溶解度の小さいNaHCO₃が沈殿することになる。

問3 Caの単体はイオン化傾向が大きいので、常温の水と反応し、 H_2 を発生する。

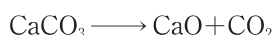


$Ca(OH)_2$ は消石灰といい、 $Ca(OH)_2$ の飽和水溶液を石灰水という。水に $Ca(OH)_2$ を加えてよくかき混ぜた後、静置して、その上澄み液を石灰水として利用する。また、空気中の二酸化炭素と容易に反応するので、ゴム栓などによって密封しておく必要がある。石灰水に CO_2 を通じると、 $CaCO_3$ の白色沈殿を生じる。 $CaCO_3$ は水に難溶だが、 $Ca(HCO_3)_2$ は水に可溶であるため、 $CaCO_3$ の沈殿が生じているところへさらに CO_2 を通じると、次のような反応により $Ca(HCO_3)_2$ が生じて沈殿は溶解する。



ただし、この反応は可逆反応であるため、加熱して水溶液中から CO_2 を追い出すと、反応が左向きに進行し、再び $CaCO_3$ の白色沈殿が生じる。

$CaCO_3$ を強熱すると、熱分解し生石灰 CaO と CO_2 を生じる。



問4 ① $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (式量172)の加熱によって、② $CaSO_4 \cdot xH_2O$ (式量 $136+18x$)、③ $CaSO_4 \cdot yH_2O$ (式量 $136+18y$)の順に生成したとする。それぞれの物質量は等しいので次の式が成立する。

$$\frac{86}{172} = \frac{72.5}{136+18x} = \frac{68}{136+18y} \quad \therefore x = \frac{1}{2}, y = 0$$

以上より、それぞれの化学式は、② $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 、③ $CaSO_4$ とわかる。硫酸カルシウム $CaSO_4$ は天然には二水和物 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (セッコウという)として産出される。セッコウを穏やかに加熱すると、水和水の一部が失われて半水和物 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (焼きセッコウ)となり、さらに加熱を続けると、水和水を失って無水塩 $CaSO_4$ となる。

《参考》アルカリ金属とアルカリ土類金属

- ・共通点 ①単体は陽イオンになりやすい。
- ②炎色反応を示す。
- ③常温で水と反応し、水素を発生させ水酸化物となる。溶液は強塩基性を示す。
- ④酸化物も水と反応し、水酸化物を生じる。
- ⑤密度は小さく、やわらかい。

・相違点

	アルカリ金属	アルカリ土類金属
炭酸塩	Na_2CO_3 , K_2CO_3 など ・固体は加熱すると溶解する(分解しにくい)。 ・水に溶けて強塩基性を示す。	$CaCO_3$, $BaCO_3$ など ・固体は加熱により分解して CO_2 を発生し、酸化物になる。 ・水に溶けにくい。
炭酸水素塩	$NaHCO_3$, $KHCO_3$ など ・固体は加熱により分解して CO_2 を発生し、炭酸塩になる。 ・水に溶けて弱塩基性を示す。	$Ca(HCO_3)_2$, $Ba(HCO_3)_2$ など ・水溶液中でのみ存在し、固体としては存在しない。 ・水溶液は弱塩基性を示す。

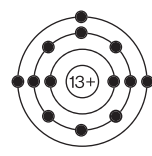
【3】

解答

- 問1 10
 問2 面心立方格子
 問3 $2\text{Al}+3\text{H}_2\text{O}\longrightarrow\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{H}_2$
 問4 $\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{NaOH}+3\text{H}_2\text{O}\longrightarrow2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
 問5 ア；Cu イ；Mn ウ；Mg エ；Cl₂
 問6 $3\text{Cu}+8\text{HNO}_3\longrightarrow3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2+2\text{NO}+4\text{H}_2\text{O}$
 問7 MnO₂
 問8 $2\text{Mg}+\text{CO}_2\longrightarrow2\text{MgO}+\text{C}$
 問9 赤色リトマス紙；脱色する 青色リトマス紙；赤く変わった後に脱色する
 問10 $2.90\times10^6\text{ C}$

解説

- 問1 Alは原子番号13の元素であり、原子は電子を13個もつ。Alの電子配置は右図のようになる。アルミニウム原子は価電子3個を失って3価の陽イオンになる。よって、イオンの電子数は10である。
 問2 立方体の各頂点と各面の中央に原子が存在しているような単位格子を面心立方格子という。ちなみに、立方体の各頂点と立方体の中心に、原子が存在しているような単位格子を体心立方格子という。
 問3 アルミニウムの単体は冷水とは反応しないが、高温の水蒸気とは次のように反応する。



- 問4 酸化アルミニウムは両性酸化物であり、酸の水溶液にも塩基の水溶液にも溶解する。水酸化ナトリウム水溶液とは次のように反応して溶ける。

$$\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{NaOH}+3\text{H}_2\text{O}\longrightarrow2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$$

- 問5 ア 11族に属すること、単体が赤みを帯びた軟らかい金属であること、一酸化窒素を製造するときに用いられることなどから、銅と予想される。
 イ 7族に属すること、酸化数+2, +4, +7をとること、酸化物の一つが乾電池に用いられていることから、マンガンと予想される。
 ウ 2族に属するがアルカリ土類金属と性質は異なることから、ベリリウム、マグネシウム（これらはアルカリ土類金属には含まれない）が考えられる。空気中で強熱すると光を發して燃えること、二酸化炭素中でも燃焼することなどからマグネシウムと考えてよい。
 エ ハロゲンの単体であり、黄緑色の気体であることから塩素と考えてよい。塩素は、ヨウ化カリウムデンプン紙中のヨウ化カリウムと次のように反応し、生じたヨウ素とデンプンとの間でヨウ素デンプン反応が起こり、青紫色に呈色する。



- 問6 銅に希硝酸を反応させると、一酸化窒素NOが発生する。

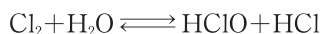
$$3\text{Cu}+8\text{HNO}_3\longrightarrow3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2+2\text{NO}+4\text{H}_2\text{O}$$

 問7 マンガン乾電池の正極に利用されているのは酸化マンガン(IV)MnO₂である。

問8 マグネシウムは二酸化炭素中でも燃焼し(燃焼とは光と熱をとまなう化学反応であり、必ずしも反応物に単体の酸素が含まれているとは限らない)、その酸化物と黒色の生成物(炭素)が生成する。

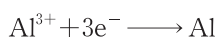


問9 集気ビンに捕集した塩素に少量の蒸留水を入れて溶かすと、塩素水となる。塩素の一部は次のように反応し、次亜塩素酸と塩化水素が生じる。



次亜塩素酸は酸化作用をもち、漂白剤として用いることができる。リトマス紙にはそれぞれ色素が染み込ませてあるので、次亜塩素酸により、これらの色素は脱色される。また、この水溶液の液性は酸性であるので、青色リトマス紙は赤く変化し、後に脱色される。

問10 酸化アルミニウム Al_2O_3 から電気分解でアルミニウムの単体 Al を得るときの反応は、以下のように表される。



よって、1mol の Al^{3+} を単体の Al にするには3mol の電子 e^- が必要である。ここで、電子1mol のもつ電気量の大きさは $9.65 \times 10^4 \text{C}$ である(←ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$ より)から、1mol の Al を得るために必要な電気量は $3 \times 9.65 \times 10^4 \text{C}$ である。

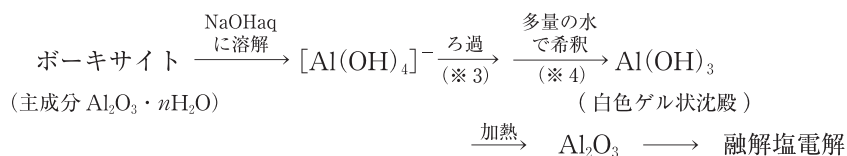
したがって、Al(式量 27.0)を 270g 得るために必要な電気量は

$$3 \times 9.65 \times 10^4 \times \frac{270}{27.0} = 2.895 \times 10^6 \text{ [C]}$$

《参考》ホール・エルー法

アルミニウム Al は地殻中に酸素、ケイ素に次いで多く存在している元素で、天然にはアルミノケイ酸塩(Al_2O_3 を多く含むケイ酸塩)、ボーキサイト $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、水晶石 Na_3AlF_6 などとして存在している。

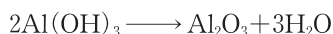
アルミニウムの単体は、ボーキサイト(※1)を原料として生成した純粋な酸化アルミニウム Al_2O_3 (アルミナ)を水晶石(※2)とともに融解し、これを電気分解する(融解塩電解)ことにより製造されている。その工程は次のとおりである。



酸化アルミニウム Al_2O_3 と水酸化ナトリウム NaOH 水溶液との反応は



また、水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ の加熱により酸化アルミニウム Al_2O_3 を得る反応は



※1 ボーキサイトには、 Al_2O_3 の他、 Fe_2O_3 (約10%)や SiO_2 (約5%)などが含まれる。

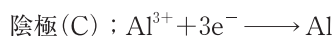
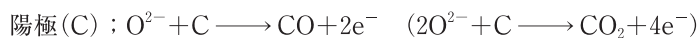
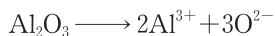
※2 水晶石を加えるのは、凝固点降下を利用して融点を下げるためである。

※3 両性酸化物である Al_2O_3 は NaOH 水溶液に溶けるが、 Fe_2O_3 は NaOH 水溶液に溶けない。

したがって、この水溶液をろ過することにより、 Fe_2O_3 などの不純物を取り除くことができる。

※4 SiO_2 は酸性酸化物なので、 NaOH 水溶液に溶解する ($\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$)
ため、※3のろ過では除くことができない。しかし、この水溶液を希釈して塩基性を弱め
る(=OH⁻の濃度を小さくする)と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が沈殿してくる。Siの化合物は溶けたまま
なので、分離することができる。

なお、融解塩電解における反応は次のとおりである。



《参考》テルミット法(ゴールドシュミット法)

Alは酸素との結合力が強いので、Alの粉末と Fe_2O_3 の混合物(テルミット)を点火すると、
Feの単体が遊離する。この反応をテルミット反応という。



この反応は、Alが酸化するときに多量に放出される熱を利用している(よって、Alは還元
力が強い)。したがって、上の反応に限らず、Cr、Co、Mn、Vなどの金属の製錬や鉄骨部
分の溶接にも利用することができる。Alの強い還元力を利用した金属の製錬法を、一般に
ゴールドシュミット法という。

添削課題

解答

問1 ①; CO₂ ②; NH₃ ③; Ca(OH)₂

- 問2 ①; CaCO₃ → CaO + CO₂
 ②; NaCl + NH₃ + CO₂ + H₂O → NaHCO₃ + NH₄Cl
 ③; 2NaHCO₃ → Na₂CO₃ + CO₂ + H₂O
 ④; CaO + H₂O → Ca(OH)₂
 ⑤; Ca(OH)₂ + 2NH₄Cl → CaCl₂ + 2NH₃ + 2H₂O

問3 2NaCl + CaCO₃ → Na₂CO₃ + CaCl₂

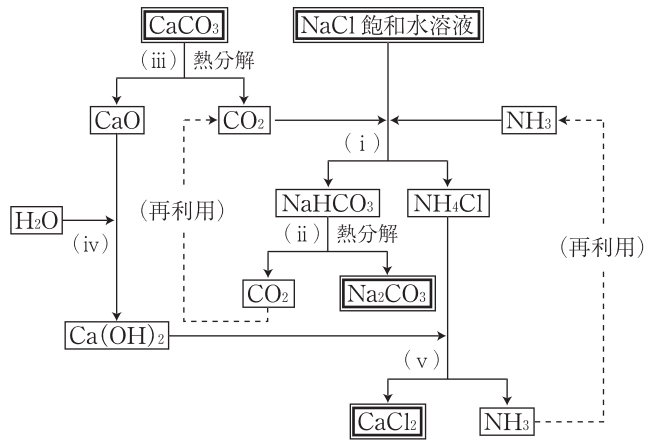
問4 3.18 × 10² kg

解説

問1～問3 アンモニアソーダ法(ソルベー法)とは、安価な塩化ナトリウム NaCl と炭酸カルシウム CaCO₃ から、ガラスの原料などとして重要な炭酸ナトリウム Na₂CO₃ を工業的につくる方法である。この反応をひとまとめにして表すと



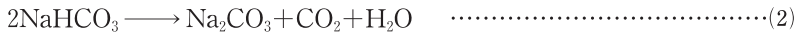
しかし、普通の状態ではこの反応は進行しないので、次のような手順で反応させる。



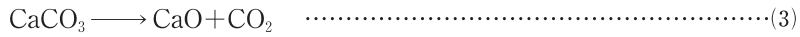
(i) 原料の NaCl 飽和水溶液にアンモニア NH₃ を十分に吸収させた後、二酸化炭素 CO₂ を吹き込むと、炭酸水素ナトリウム NaHCO₃ が沈殿する(反応器②)。



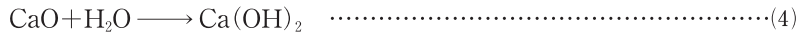
(ii) (i) で生成した NaHCO₃ を熱分解して、炭酸ナトリウム Na₂CO₃ を得る(反応器③)。



(iii) もう一つの原料である炭酸カルシウム CaCO₃ を熱分解する(反応器①)。



(iv) (iii)で生成した酸化カルシウム CaO を水と反応させ、水酸化カルシウム Ca(OH)₂ とする(反応器④)。



(v) (i)で生成した塩化アンモニウム NH₄Cl を、(iv)で生成した Ca(OH)₂ を反応させる(反応器⑤)。



(1)式×2+(2)式+(3)式+(4)式+(5)式より、アンモニアソーダ法を1つの反応式にまとめることができる。



問4 ※式より、CaCO₃(式量 100)1mol から、理論上 Na₂CO₃(式量 106)1mol が生成することがわかる。よって、300kg の CaCO₃ から理論上生じる Na₂CO₃ の質量は

$$300 \times \frac{106}{100} = 3.18 \times 10^2 \text{ [kg]}$$

12章 遷移金属

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 (あ), (か)

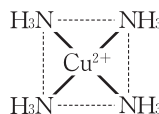
問2 A: Cu_2O B: CuO C: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ D: CuSO_4

問3 (i) 8.6×10^{22} 個 (ii) 9.1g/cm^3

問4 (お), (け)

問5 ①, ②, ④

問6 (i) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (ii)



問7 陰極に析出する物質; 0.64g 陽極で発生する気体; 0.11L

解説

問1 Cuは周期表の第4周期11族の遷移元素である。遷移元素は周期表の3～11族にあり、かつ第4周期以降にある。原子量は与えられており、原子番号がどのあたりかは正確に覚えていなくても予想はつくので、第4周期3族(原子番号21)ではないことはわかる。16族は典型元素なので、銅には不適切。

問2 銅の酸化物には、黒色の酸化銅(II) CuO 、赤色の酸化銅(I) Cu_2O がある。湿った空気中では Cu_2O を生じる。 Cu_2O はフェーリング液が反応したときに生じる沈殿であり、題意に一致する。

CuO は希硫酸と反応して溶ける。

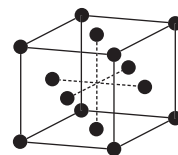


この溶液を濃縮すると、青色の結晶である硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が生じる。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を加熱していくと、水和水を段階的に失っていく。完全に水和水が失われると、硫酸銅(II) CuSO_4 となる。

問3 面心立方格子の単位格子では、各頂点に $\frac{1}{8}$ 個、各面の中心に $\frac{1}{2}$ 個の

原子が存在する。よって、単位格子1個に含まれる原子は

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ [個]}$$



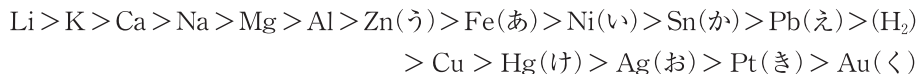
(i) 単位格子の体積より、 1cm^3 に含まれる銅原子の個数は

$$\frac{4}{(3.6 \times 10^{-8})^3} = 8.57 \times 10^{22} \text{ [個]}$$

(ii) 密度とは、 1cm^3 あたりの質量のことである。よって、銅原子 8.57×10^{22} 個の質量の値が、銅の密度の値に一致する。 1mol の銅(原子量 64.0)には、 6.0×10^{23} 個の原子が含まれるから、求める値は

$$\frac{64.0}{6.0 \times 10^{23}} \times (8.57 \times 10^{22}) = 9.14 [\text{g}/\text{cm}^3]$$

問4 塩酸や希硫酸などの酸化力のない酸とは反応しないが、硝酸や熱濃硫酸などの酸化力のある酸と反応するのは、イオン化傾向が水素よりも小さい金属である。ただし、白金 Pt や金 Au は硝酸や熱濃硫酸などにも酸化されず、非常に強い酸化力をもつ王水(体積比にして、濃硝酸：濃塩酸 = 1 : 3 の混合物)には酸化される。

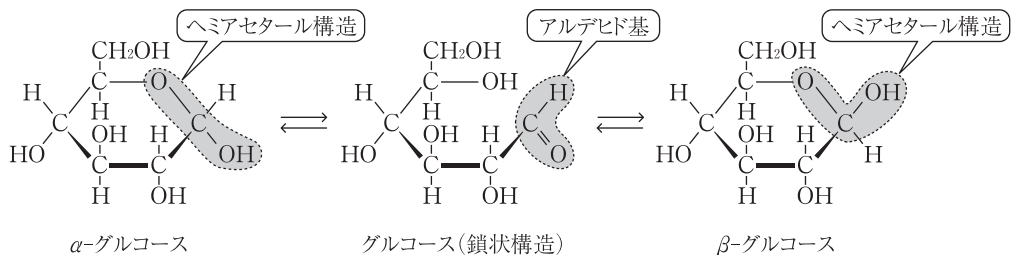


問5 フェーリング液の還元反応とは、還元性をもつ有機化合物がフェーリング液中の Cu^{2+} (正確には、これを中心とする錯イオン)を還元して、 Cu_2O の赤色沈殿を生じる反応である。

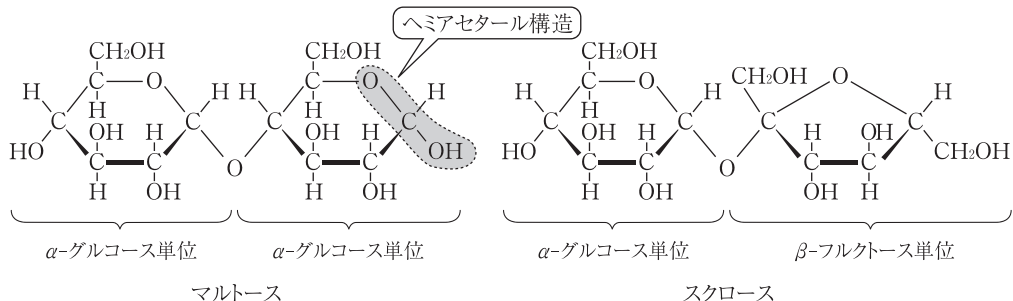
還元性を示す有機化合物はアルデヒド基($-\text{CHO}$)やヘミアセタール構造($-\text{O}-\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH}$)をもつ。

ヘミアセタール構造をもつ物質が還元性を示すのは、水溶液中でこの構造の部分で開環し、アルデヒド基をつくるためである。

グルコース(①)は、水溶液中で以下のように3つの構造間で平衡状態にあり、鎖状構造にアルデヒド基をもつ(環状構造にヘミアセタール構造をもつ)ため、還元性を示す。グルコース、フルクトースといった単糖類はすべて還元性を示す。

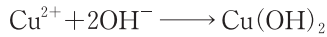


単糖類が2つ結合してできた二糖類では、還元性があるものとないものが存在する。マルトース(②)は、 α -グルコースが2分子縮合した構造をもち、ヘミアセタール構造を有しているため、還元性を示す。しかし、スクロース(③)は、 α -グルコースと β -フルクトースが縮合した構造をもち、ヘミアセタール構造を有していないため、還元性を示さない。

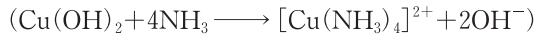


アセトアルデヒド CH_3CHO (④) はアルデヒド基をもつので還元性を示すが、エチレングリコール $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (⑤)、アセトン CH_3COCH_3 (⑥) は還元性を示さない。

問6 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の水溶液に少量のアンモニア水を加えると、水酸化銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿を生じる。

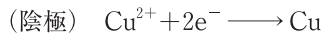


さらにアンモニア水を加えていくと、沈殿は溶解する。



銅(Ⅱ)イオンには配位子が4個結合し、正方形の錯イオンを生じる。

問7 硫酸銅(Ⅱ)水溶液を、炭素棒を用いて電気分解すると、両極では次のような反応が起こる。



流れた電子の物質量は

$$\frac{2.0 \times (16 \times 60 + 5)}{9.65 \times 10^4} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

電子 1mol につき、陰極には $\frac{1}{2}$ mol の銅(式量 64.0)が析出し、陽極には $\frac{1}{4}$ mol の酸素(分子

量 32.0)が発生するので

$$\text{銅の質量} : 64.0 \times \frac{1}{2} \times 2.00 \times 10^{-2} = 0.640 \text{ [g]}$$

$$\text{酸素の体積} : 22.4 \times \frac{1}{4} \times 2.00 \times 10^{-2} = 0.112 \text{ [L]}$$

【2】

解答

問1 1：赤鉄鉱 2：コークス 3：銑鉄 4：不動態

問2 ②

問3 ④

問4 ①

問5 A：CN⁻ B：6 C：4

問6 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$

問7 56%

問8 24.8 kJ/mol

解説

問1 地殻中の存在量はOが最も多く、Siがそれに続く。金属元素では、Alが最も多く存在し、FeがAlの次に多く存在する。このため、鉄は原料に欠くことがなく、利用度が高い理由となる。鉱石として存在する金属元素を単体として取り出すことを製錬という。精錬は製錬で得た金属を精製することである。鉄は天然には硫化物や酸化物として存在し、還元されにくい。溶鉱炉内で炭素を用いて高温で反応させ、さらに転炉で精錬することができる。溶鉱炉から得られる鉄は銑鉄とよばれ、炭素を多く含むため、強度が十分でないが、これに酸素を吹き込み炭素などの不純物を取り除いたものは鋼とよばれ、強い強度と硬度をもっている。炭素の含有量により、鋼の強度と硬度は異なる。

鉄の製錬では、鉄鉱石(赤鉄鉱 Fe_2O_3 、磁鉄鉱 Fe_3O_4)をコークスCで還元する。このとき以下のような反応が起こる。



※-酸化炭素はコークスの酸化により得られる($2\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$)。

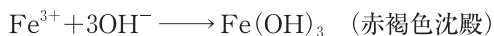
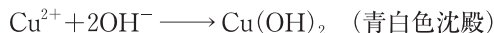
AlやFe、Ni、Cr、Coなどの金属は濃硝酸に溶けにくい(ただし、希硝酸には H_2 を発生して溶ける)。これは、表面に緻密な酸化被膜(Al_2O_3 や Fe_3O_4 など)を形成し、内部を保護するからである。

問2 Feの表面をZnの薄膜でメッキしたものをトタン、Snでメッキしたものをブリキという。傷のついていない状態では、イオン化傾向の小さいSnでメッキしたブリキの方が安定である。ただし、表面に傷がつくと、Feの方がSnよりもイオン化傾向が大きいため、Feが先に酸化されてしまい、Feの腐食が進んでしまう。それに対し、トタンではZnの方がFeよりもイオン化傾向が大きいため、Znが先に酸化され、Feの腐食が妨げられる。

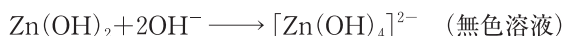
問3 水酸化鉄(Ⅲ) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は疎水コロイドなので、このコロイド溶液に少量の電解質を加えると、凝析によって赤褐色沈殿が生じる。塩析は、親水コロイドに多量の電解質を加えて沈殿させる操作である。

問4 アルカリ金属(Li、Na、Kなど)やアルカリ土類金属(Ca、Baなど)以外の金属イオンは、少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると次のように水酸化物の沈殿を生じる。ただし、

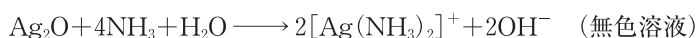
Ag⁺だけは酸化物が沈殿するので注意が必要である。



両性水酸化物である Zn(OH)₂ や Al(OH)₃ に過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、OH⁻ が金属イオンに配位して錯イオンを生成するため、次のように溶解する。



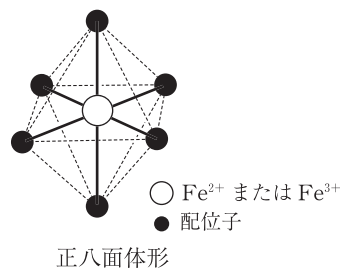
Cu²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Ag⁺ は少量のアンモニア水を加えると、上と同様に水酸化物あるいは酸化物の沈殿を生じる。過剰のアンモニア水を加えると、Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ に NH₃ 分子が配位結合することで錯イオンを生成するため、次のように溶解する。



Fe(OH)₃ や Al(OH)₃ は、NH₃ とは錯イオンをつくらないため、過剰のアンモニア水には溶解しない。

問5 錯イオンの命名の仕方は以下のものである。まず、配位子の数をギリシア数詞で示し、配位子の名称を示す。次に、中心金属名を記し、続いて()内にその酸化数をローマ数字で示す。錯イオンが陽イオンの場合は「～イオン」、陰イオンの場合は「～酸イオン」とする。これによると、たとえば K₃[Fe(CN)₆] に含まれる [Fe(CN)₆]³⁻ はヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸イオンとなる。

中心金属イオン、配位子の数によって錯イオンの形状は異なるが、Fe²⁺ や Fe³⁺ の場合は6個の配位子が鉄イオンを中心として正八面体形に配位している。ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸イオン [Fe(CN)₆]⁴⁻ は、Fe²⁺ を中心とし、6個のシアン化物イオン CN⁻ が配位子として正八面体形に結合しており、4個の陰イオンになっている。



Fe²⁺ は水溶液中では淡緑色を示し、Fe²⁺ が酸化された Fe³⁺ の水溶液は黄褐色である。

問6 Al 粉末と酸化鉄(Ⅲ) Fe₂O₃ の混合物(= テルミット)に点火すると、多量の熱と光を発生しながら、激しく反応し、融解した鉄が遊離する。この反応をテルミット反応という。



Al は、Fe や Cr などよりも陽イオンになりやすい(化合物をつくりやすい)ため、Al を用いて Fe や Cr の化合物を還元することができる。一般に、Al の強い還元力を利用した金属の製錬法をゴールドシュミット法という。



問7 イオン化傾向が H より小さい Cu は、希塩酸には溶解しない。Fe のみが希塩酸と反応

して H_2 を発生する。



反応する鉄と発生する水素の物質量の比は 1 : 1 であるから、混合物に含まれていた Fe(式量 56) の質量は

$$\frac{1.12}{22.4} \times 56 = 2.8 \text{ [g]}$$

以上より、混合物中の鉄の質量パーセント濃度は

$$\frac{2.8}{5.0} \times 100 = 56 \text{ [%]}$$

問 8 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 + \text{QkJ}$

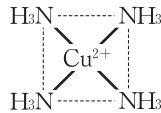
$$\begin{aligned} Q &= (\text{右辺の生成熱の和}) - (\text{左辺の生成熱の和}) \\ &= (393.5 \times 3) - (824.2 + 110.5 \times 3) \\ &= 24.8 \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

《参考》錯イオンの形

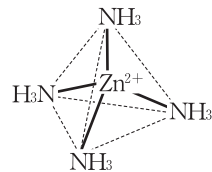
錯イオンの形は金属イオンによって異なる。 Ag^+ は配位数が 2 であるため、下図のように直線形になる。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} はともに配位数は 4 であるが、 Cu^{2+} が正方形をとるのに対し、 Zn^{2+} は正四面体形をとる。



直線形



正方形



正四面体形

《参考》鉄イオンの検出反応

	Fe^{2+}	Fe^{3+}
ヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウム $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	青白色沈殿	濃青色沈殿 (ベルリン青, 紺青)
ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	濃青色沈殿 (ターンプル青)	褐色溶液
チオシアン酸カリウム KSCN	変化なし	血赤色溶液

【3】

解答

- 問1 (a) $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 (b) $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 (c) $\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$

問2 ア；自由電子 イ；金属 ウ；4 エ；イオン

問3 銀：銅 = 5：1

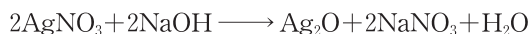
問4 $7.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

解説

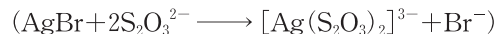
問1 (a) 濃硝酸(の NO_3^- の部分)が酸化剤としてはたらくと、水が生じるとともに二酸化窒素が発生する。



(b) Ag^+ を含む水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えていくと、酸化銀の褐色沈殿が生じる。



(c) ハロゲン化銀の沈殿にチオ硫酸ナトリウム水溶液を加えると、錯イオンを生じて溶ける。

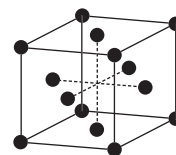


問2 ア、イ 金属結合では、多数の金属陽イオンが自由電子をなかだちにして結合している。

ウ 面心立方格子の単位格子では、各頂点に $\frac{1}{8}$ 個、各面の中心に $\frac{1}{2}$ 個の

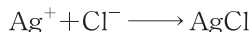
原子が存在する。よって、単位格子1個に含まれる原子は

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ [個]}$$



エ 陽イオンと陰イオンが静電的に引き合っできる結合をイオン結合という。

問3 合金を濃硝酸に溶かすと、 Ag^+ と Cu^{2+} が生じる。ここに希塩酸を加えると Ag^+ のみが沈殿を生じる。



この沈殿の全量が 14.35g であったことから、塩化銀(式量 143.5)の物質質量、すなわち、合金に含まれていた銀(式量 108)の物質質量は

$$\frac{14.35}{143.5} = 0.100 \text{ [mol]}$$

一方、合金 12.07 g 中の銅(式量 63.5)の質量、および物質質量は

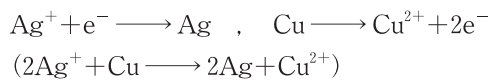
$$12.07 - 108 \times 0.100 = 1.27 \text{ [g]}$$

$$\frac{1.27}{63.5} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

原子数の比は物質質量の比に等しいので、銀と銅の原子数の比は

$$\text{銀：銅} = 0.100 : 2.00 \times 10^{-2} = 5 : 1$$

問4 次のような反応が起こる。



析出した銀の物質量は

$$\frac{3.24}{108} = 3.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

よって、溶解した銅(Ⅱ)イオンの物質量はその半分の 1.50×10^{-2} mol である。水溶液の体積は 200 mL であるから、求める濃度は

$$\frac{1.50 \times 10^{-2}}{0.200} = 7.50 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

添削課題

解答

問1 ア；延性 イ；展性 ウ；緑青 エ； $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ オ；錯イオン
カ； $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ キ；黒 ク；硫化銅(Ⅱ) (ア，イ順不同)

問2 10.1L

問3 0.57kg

問4 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

問5 硫酸アルミニウムの水溶液にアンモニア水を加えて塩基性になると，白色の水酸化アルミニウムの沈殿を生じるが，さらに過剰のアンモニア水を加えても，この沈殿は溶解しない。

問6 亜鉛が溶解するとともに，亜鉛の表面に単体の銅が析出し，水溶液の青色は薄くなる。

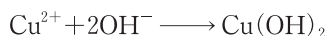
解説

問1 ア，イ 金属は一般に延性，展性をもつ。

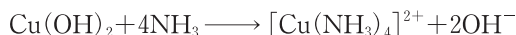
ウ 銅を湿気のあるところに長時間放置すると，緑青(ろくしょう)とよばれるさびを生じる。緑青の主成分は炭酸水酸化銅(Ⅱ) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ，または炭酸二水酸化二銅(Ⅱ) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ である。

エ 硫酸銅(Ⅱ)水溶液を濃縮すると，硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の青色結晶が得られる。

オ，カ 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の水溶液をアンモニア水で塩基性になると水酸化銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿を生じる。



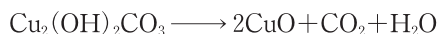
沈殿を生じた溶液にさらにアンモニア水を加えていくと，沈殿は溶解して錯イオンを生じる。



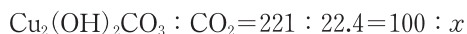
テトラアンミン銅(Ⅱ)イオン

キ，ク Cu^{2+} を含む水溶液に硫化水素 H_2S を吹き込むと，黒色の硫化銅(Ⅱ) CuS が生じる。

問2 マラカイトを空气中で加熱すると二酸化炭素と水を発生して分解するとあることから，熱分解の化学反応式は

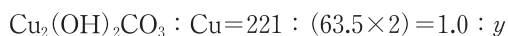


マラカイト1mol(=221g)から発生する CO_2 は1mol(=標準状態で22.4L)である。したがって，求める体積を x [L]とすると



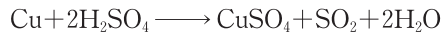
$$\therefore x = 10.13 \text{ [L]}$$

問3 マラカイト1mol(=221g)から，銅2mol(=63.5×2[g])が得られることから，求める銅の質量を y [kg]とすると

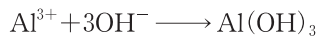


$$\therefore y = 0.574 \text{ [kg]}$$

問4 銅は水素よりもイオン化傾向が小さいため，酸化力のない酸には溶けないが，熱濃硫酸や硝酸のように酸化力のある酸には気体を発生して溶ける。

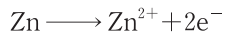
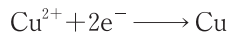


問5 Al^{3+} を含む水溶液にアンモニア水を加えていくと、水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ の白色ゲル状沈殿が生じる。



さらにアンモニア水を加えても沈殿は溶解しない。

問6 Cu^{2+} を含む水溶液に Zn を浸すと、イオン化傾向の大小により、 Zn が Zn^{2+} となって溶解するとともに、 Cu が Zn の表面に析出する。



これをたし合わせると



13章 無機化学総合

問題

■ 演習

【1】

解答

- (a) A 番号 ; 3 化学反応式 ; $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
B 番号 ; 8 化学反応式 ; $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
C 番号 ; 2 化学反応式 ; $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
D 番号 ; 0 化学反応式 ; $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$
E 番号 ; 6 化学反応式 ; $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
F 番号 ; 1 化学反応式 ; $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$
G 番号 ; 4 化学反応式 ; $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$
- (b) C ; 0 F ; 1 G ; 1 (c) 4 (d) 0 (e) 4 (f) 5

解説

- (a) A ~ G の性質より, それぞれの気体をまず決定する。
A 塩素 Cl_2 (水との反応は $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$)
B 塩化水素 HCl (C との反応は $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$)
C アンモニア NH_3 (B との反応は $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$)
D 硫化水素 H_2S (酢酸鉛 (II) 紙との反応は $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{PbS}$)
E 二酸化炭素 CO_2 (バリウムイオンと沈殿をつくるイオンは, 硫酸イオン SO_4^{2-} か炭酸イオン CO_3^{2-} 。無色・無臭の条件から, この気体は二酸化炭素が適するとわかる。)
F アセチレン C_2H_2 (水の付加は $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$)
G 一酸化窒素 NO (一酸化窒素は空气中で容易に酸化され, 赤褐色の二酸化窒素 NO_2 に変化する。)

次に 0 ~ 9 の反応を化学反応式で示してみる。

- 0 ; $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{FeSO}_4$ (発生装置は次のページ図 1 参照)
1 ; $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$
2 ; $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (発生装置は次のページ図 2 参照)
3 ; $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (発生装置は次のページ図 3 参照)
4 ; $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$
5 ; $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (酸化マンガン (IV) は触媒として働く)
6 ; $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
7 ; $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
8 ; $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
9 ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (130 ~ 140°C ではジエチルエーテルを生じる)

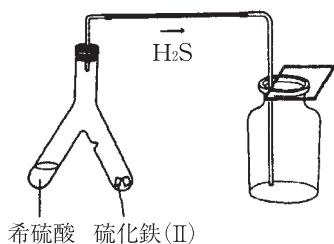


図 1

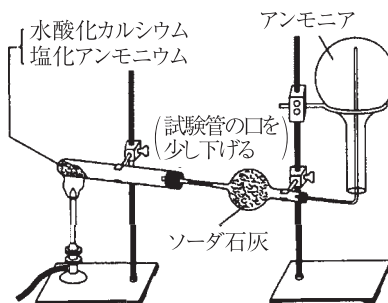


図 2

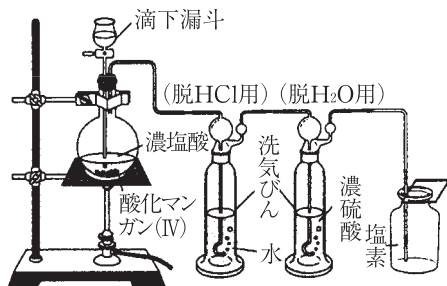


図 3

(b) 水に溶けにくい気体は水上置換で捕集することが多い(ただし、捕集後の気体には水蒸気が含まれるので乾燥剤を用いて水蒸気を除去する必要がある)。

C アンモニアは空気より軽く、水にとっても溶けやすいので上方置換で捕集する。

F アセチレンは一部が水に溶けるが、空気平均分子量に近い分子量をもつため、水上置換で捕集するのが一般的である。

G 一酸化窒素は水に溶けにくいので水上置換で捕集する(空気と反応しやすいので下方置換は適切ではない)。

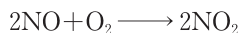
(c) 水に溶けて酸性を示す気体は、硫化水素と二酸化炭素である。

(d) 塩素を臭化カリウム水溶液に通すと、次のような反応が起こる。

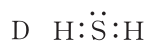
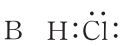
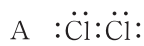


生じた臭素の単体により、液が赤褐色に変化する。

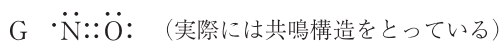
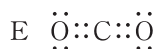
(e) 一酸化窒素は空気中で容易に酸化され、二酸化窒素 NO_2 を生じる。



(f) 電子式を示すと次のようになる。



H



したがって、不対電子をもつのは G のみである。

《参考》主な気体の製法

気体 (分子量)	実験室的製法	加熱	水溶性	捕集法	工業的製法
H ₂ (2)	$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$	不要	×	水上置換 (上方置換)	水の電気分解 $2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$ 石油の分解
NH ₃ (17)	$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$	要	◎	上方置換	ハーバー・ボッシュ法 $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$
N ₂ (28)	$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$	要	×	水上置換	液体空気に分留
CO (28)	$HCOOH \xrightarrow{(H_2SO_4)} CO + H_2O$	要	×	水上置換	赤熱コークスにCO ₂ を通じる
↑ 空気より軽い ↓ 空気より重い 空気(平均分子量 28.8)					
NO (30)	$3Cu + 8HNO_3(\text{希}) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$	不要	×	水上置換	オストワルト法 $4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$
O ₂ (32)	$2KClO_3 \xrightarrow{(MnO_2)} 2KCl + 3O_2$	要	×	水上置換	液体空気に分留 水の電気分解 $2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$
	$2H_2O_2 \xrightarrow{(MnO_2)} 2H_2O + O_2$	不要			
H ₂ S (34)	$FeS + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$	不要	△	下方置換	—
HCl (36.5)	$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl$	要	◎	下方置換	$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$
CO ₂ (44)	$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$	不要	△	水上置換 (下方置換)	$CaCO_3 \xrightarrow{\text{加熱}} CaO + CO_2$
NO ₂ (46)	$Cu + 4HNO_3(\text{濃}) \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$	不要	○	下方置換	$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$
SO ₂ (64)	$Cu + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$	要	○	下方置換	$S + O_2 \longrightarrow SO_2$
	$Na_2SO_3 + H_2SO_4(\text{希}) \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$	不要			
Cl ₂ (71)	$MnO_2 + 4HCl(\text{濃}) \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$	要	△	下方置換	食塩水の電解 $2NaCl + 2H_2O \longrightarrow H_2 + Cl_2 + 2NaOH$
	$CaCl_2 \cdot 2H_2O + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$	不要			

※ × は水に難溶, △は水に少し溶, ○は水にかなり溶, ◎は非常に溶

【2】**解答**

- I a ; ③ b ; ②
 II ①
 III ⑤
 IV a ; ② b ; ④

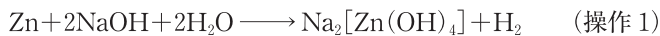
解説

- I a 炎色反応は鋭敏な反応であり、微量元素の存在を確認することもできる。よって、試料をつける金属線は腐食に強い白金線を使用し、清浄なものを用いなければならない。操作としては蒸留水、濃塩酸で洗い、炎に色がつかないことを確かめた後に行う。
- b 黄色の炎色反応はNaの存在を示している。なお、炎色反応による色は、Li(赤)、K(赤紫)、Sr(紅)である。
- II a アルミニウムAlは金属結合によって、酸化アルミニウム Al_2O_3 はイオン結合によって、原子(またはイオン)が結びついている。一般に、イオン結合の方が金属結合に比べて結合力が強いため、融点は高くなる(Alは 660°C 、 Al_2O_3 は 2015°C)(正)。
- b 金属であるAlは、自由電子があるため電気をよく通す。しかし、イオン結合は、固体状態では、個々のイオンは異符号のイオンどうしがクーロン力によって束縛しあっているため導電粒子は存在せず、電気を通さない(ただし、液体状態では Al^{3+} と O^{2-} が離れて自由に運動するためにこれらのイオンが電位差に沿って動き、電気を通す)(誤)。
- c AlはHよりイオン化傾向がかなり大きいので、アルミニウムイオン Al^{3+} は水溶液中では水素イオン(H^+)より還元されにくく、単体を析出させることはできない。通常、Alの単体は、ボーキサイトから精製されたアルミナ(Al_2O_3)の溶融塩電解により得る(ホール・エルー法)(誤)。
- d Alを空气中に放置するとその表面は緻密な構造をもつ酸化アルミニウムの固体薄膜で覆われる。なお、この酸化被膜により内部が保護されるので、Alはそれ以上は腐食されにくくなる(正)。
- III ① SnはHよりイオン化傾向が大きいので、希塩酸には水素を発生して溶解する(正)。

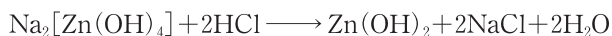
$$\text{Sn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$$
- ② Snは化合物中では+2、+4の酸化数をもつことができる。主として+2の価数をとる(不活性電子対効果)が、条件を整えば+4の方が安定なので、 Sn^{2+} は酸化されやすく、このため SnCl_2 は手軽でかつ強い還元剤として利用される(正)。

$$\text{SnCl}_2 + 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{SnCl}_4 + 2\text{e}^-$$
- ③ 硫酸鉛(II) PbSO_4 は、水にも希塩酸にもほとんど溶解しない(正)。
- ④ 白色の塩化鉛(II) PbCl_2 は、水100gに対し、 20°C で0.97g、 80°C で2.54gであるため、熱湯にはやや溶解するが、冷水にはほとんど溶けないといえる(正)。
- ⑤ 褐色の酸化鉛(IV) PbO_2 中のPbの酸化数は+4であり、これはPbのとり得る最高の酸化数である。したがって、 PbO_2 はこれ以上酸化されることはない(= 相手を還元しない = 還元剤にはならない)(誤)。

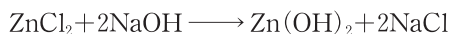
- IV a 亜鉛は両性元素なので酸性水溶液、強塩基性水溶液のいずれにも溶けて水素を発生する。



- b 操作 3 を行う前の実験アの溶液は塩基性であるので、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えてもとくに変化はみられない。塩酸を加えると、以下のように水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白色沈殿を生じる。



また、操作 4 を行う前の実験イの溶液は酸性であるので、ここに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿を生じる。



なお、水溶液中の亜鉛イオン Zn^{2+} や亜鉛の錯イオン ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ など) は酸性溶液下において硫化水素 H_2S を吹き込んでも硫化亜鉛 ZnS の白色沈殿を生成しない(塩基性溶液であれば沈殿する)。

[3]**解答**

問1 ウ, $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

問2 カ

問3 オ, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$

問4 気体の溶解度が小さくなる高温で硫化水素を追い出すため。(27字)

問5 キ, ZnO, 両性酸化物

問6 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$

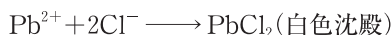
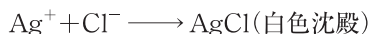
問7 エ

問8 ア

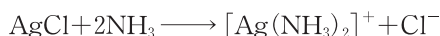
解説

4種類の金属イオンを含む青色の希硝酸溶液とある。8種類のイオンのうち、有色のものは Cu^{2+} (青色) と Fe^{3+} (黄褐色) である。これより、水溶液は Cu^{2+} を含むと考えられる。以下、操作1より順に考えていく。

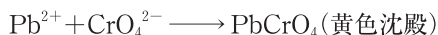
操作1 ア～クのイオンのうち、塩酸を加えて沈殿を生じるものは Ag^+ と Pb^{2+} である。



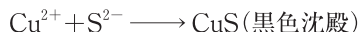
このうち、 PbCl_2 は熱湯に溶解する。これより、沈殿Iに熱湯を注いで残った白色の沈殿IIは AgCl とわかる。 AgCl は過剰のアンモニア水に錯イオンを生じて溶けることも題意に一致する。



一方、ろ液IIにクロム酸カリウム水溶液 K_2CrO_4 を加えてもクロム酸イオンの黄色の着色以外沈殿生成が見られなかったことから、ろ液IIには Pb^{2+} は含まれていなかったことがわかる。もし Pb^{2+} が含まれていれば、 PbCrO_4 の沈殿を生じるはずである。



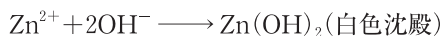
操作2 ろ液Iは、塩酸酸性である。 Ag^+ と Pb^{2+} 以外の6種類のイオンのうち、酸性条件下で硫化水素により沈殿を生じるものは、 Cu^{2+} のみである。



また、ろ液IIIが無色であることから、試料溶液には Fe^{3+} は含まれていなかったこともわかる。

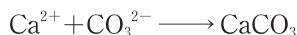
ここまでで、4種類の金属イオンのうち、 Ag^+ と Cu^{2+} の2種類が決定した。また、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} はこれに含まれていないことがわかったので、残る2種類は Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} のうちの2つである。

操作3 ろ液を煮沸するのは、通じた硫化水素を追い出すためである。煮沸後、室温になるまで放置した後、アンモニア水を加えると沈殿が生じるのは Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} のうち Zn^{2+} のみである。



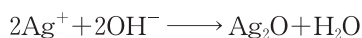
操作4 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} のうち、炭酸アンモニウム水溶液を加えて沈殿を生じるのは Ca^{2+} で

ある。



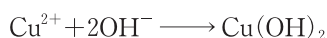
しかし、操作4では沈殿が生じなかったため、試料溶液に Ca^{2+} は含まれていないことがわかる。炎色反応は Na^+ が黄色、 K^+ が赤紫色であることから、ろ液Ⅳに含まれているのは Na^+ であることがわかる。

問1 沈殿Ⅱの金属イオンは Ag^+ である。 Ag^+ の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、褐色の酸化銀を生じる。



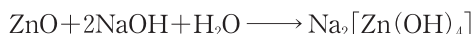
問2 ろ液Ⅱにクロム酸カリウム水溶液を加えたのは、 Pb^{2+} の有無を確認するためである。

問3 沈殿Ⅲの金属イオンは Cu^{2+} である。 Cu^{2+} の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、青白色の水酸化銅(Ⅱ)を生じる。

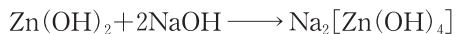


問4 固体の溶解度は一般に温度が高くなるほど大きくなるが、気体の溶解度は温度が高くなるほど小さくなる。そのため、ここでは溶液を加熱し、溶解している H_2S を気体として追い出している。 H_2S が残っていると、アンモニア水を加えて塩基性にした場合に、目的以外の反応(硫化物の沈殿生成)が起こって不都合が生じる。

問5 沈殿Ⅳの金属イオンは Zn^{2+} である。この酸化物 ZnO は両性酸化物であり、塩酸にも水酸化ナトリウム水溶液にも溶解する。



問6 沈殿Ⅳは $\text{Zn}(\text{OH})_2$ である。この沈殿に過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、次のように反応して沈殿が溶解する。



生成した錯イオンは、テトラヒドロキソ亜鉛(Ⅱ)酸イオン $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ である。

問7 ろ液Ⅳに炭酸アンモニウム水溶液を加えたのは Ca^{2+} の有無を確認するためである。

問8 炎色反応で黄色を呈することから、ろ液Ⅳには Na^+ が含まれる。



会員番号	
------	--

氏名	
----	--