

本科 1 期 7 月度

解答

Z会東大進学教室

東大化学



11章 無機化学（3）典型金属

問題

■演習

【1】

解答

問1 A 8 B イオン化エネルギー C 炎色反応 D 黄 E 石油(灯油)

F Li G Na H K I アンモニアソーダ(ソルベー)

J $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$ K 電気分解

問2 $\frac{2M}{a^3 N}$ [g/cm³]

問3 2.5×10^{22} 個

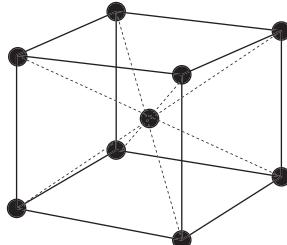
問4 ウ

問5 0.123mol/L

問6 0.275L

解説

問1 A 体心立方格子の構造を示す。中心の原子がまわりの8個の原子と接しているのがわかる。



B アルカリ金属は価電子が1つなので、希ガス型の電子配置になるべく電子1個を放出して1価の陽イオンとなりやすい。陽イオンになりやすいことを表す際によく使われる指標が、イオン化エネルギーとイオン化傾向である。原子核の正電荷と電子の負電荷はひきあっており、電子を原子核から引き離す際にはエネルギーが必要となる。このエネルギーのことをイオン化エネルギーという。したがって、イオン化エネルギーが小さいほど陽イオンになりやすい。一方、イオン化傾向は金属の単体が水または水溶液中で電子を放出して陽イオンになろうとする性質である。イオン化傾向は大きいほどその元素の単体が陽イオンになりやすい。違いをいまいちど確認しておこう。

C, D 炎色反応とはある種の元素を加熱すると、その元素の種類に依存した色の光を放出する現象である。たとえば、NaClをバーナーで加熱すると単体のナトリウムに由來した黄色の発光が見られる。この場合、加熱しているのは Na^+ イオンであるが、発光しているのは

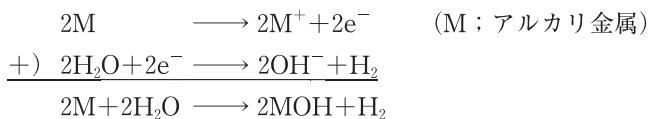
加熱により生成した単体ナトリウムであることに注意する。

電気エネルギーを熱エネルギーや光エネルギーに変換し利用することは日常的に行われている。この場合は熱エネルギーの一部が光エネルギーに変換されていると考えると興味深い。

炎色反応の色と元素の関係は下記の語呂合わせで覚えてしまうとよい。

Li(赤)	Na(黄)	K(紫)	Cu(緑)	Ca(橙)	Sr(紅)	Ba(緑)
リアカー	なき	K村	動力	かるとう	するもくれない	馬力
(=かりようと)						

E, F, G, H アルカリ金属である Li, Na, K は電子 1 個を放出し、希ガス型の安定な電子配置になろうとする傾向が強い。したがって、1 電子還元反応が爆発的に進行することが多い。たとえば、水とは以下のような反応が激しく進行する。生成した水素に引火し、火ができることがある。



このようにアルカリ金属は強い還元剤として働き、すなわち酸化されやすい。酸素や水と反応しやすく、その反応を防ぐために、普段は石油中に保存する。

次に、アルカリ金属の反応性の大小を説明する。電子は原子核中の陽子の正電荷と引き合って安定化されている。電子と原子核との距離が遠いほど電子は不安定となり、放出されやすくなる。アルカリ金属では、価電子(最外殻電子)と原子核の距離が K>Na>Li の順であり、この順に価電子は放出されやすく、すなわち反応性は高くなる。

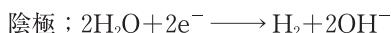
I, J 本文にあるように炭酸ナトリウムは、ガラス製造の原料としてとくに重要な物質で、工業的には以下に示すアンモニアソーダ法(ソルバー法)とよばれる方法で製造されている。

- (a) $NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$
- (b) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$
- (c) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
- (d) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$
- (e) $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$

全体の反応は (a) × 2 + (b) + (c) + (d) + (e) より



K 塩化ナトリウム水溶液には Na^+ , Cl^- , H_2O が存在する。電気分解すなわち溶液中に電極を差し込み、無理矢理電子を流し込んだとき、電子が流れ込んでくる陰極では最も電子を受け取りやすい物質が反応する(すなわち還元される)。電子が電源へと吸い取られていく陽極では最も電子を放出しやすい物質が反応する(すなわち酸化される)。陰極、陽極で起こる反応をそれぞれ示す。



陰極で OH^- ができるおり、また溶液中には Na^+ が残っているので、溶液を濃縮すれば $NaOH$ が得られる。

問2 密度とは、単位体積中に含まれる原子の重さである。これを求めるために、問1Aの図を見ながら、体心立方格子の単位格子中に含まれる原子の数を数えよう。格子の頂点に $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ [個]、中心に 1 個の計 2 個である。原子 1 個の質量は、原子量をアボガドロ定数

で割った $\frac{M}{N}$ [g] であり、したがって単位格子中に含まれる原子の質量は $\frac{2M}{N}$ [g] である。

これを単位格子の体積 a^3 [cm³] で割った $\frac{2M}{a^3 N}$ [g/cm³] が求める密度である。

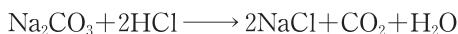
問3 金属ナトリウムの密度が 0.97 g/cm³ と与えられており、したがって一辺 1 cm の立方体（体積は 1cm³）に含まれるナトリウムの質量は 0.97g である。Na の原子量は 23 であり、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ と与えられているから、0.97 g 中にあるナトリウムの個数は

$$\frac{0.97}{23} \times 6.02 \times 10^{23} = 2.53 \times 10^{22} \text{ [個]}$$

問5 モル濃度とは単位が mol/L で表されることからわかるように、溶液 1L 中に含まれる溶質の物質量のことである。溶質として Na₂CO₃ が 1.30g すなわち $\frac{1.30}{106}$ [mol] 含まれる 100mL の溶液であるから、そのモル濃度は

$$\frac{1.30}{106} \times \frac{1000}{100} = 0.1226 \text{ [mol/L]}$$

問6 塩酸と炭酸ナトリウムの反応を示す。



発生する気体は二酸化炭素のみである。反応式をみると、炭酸ナトリウム 1mol に対して、二酸化炭素 1mol が発生する。標準状態では 1mol の気体の体積は 22.4 L である。したがって、発生する二酸化炭素の量は

$$\frac{1.30}{106} \times 22.4 = 0.2747 \text{ [L]}$$

【2】

解答

問1 ①, ② ベリリウム(Be), マグネシウム(Mg) (順不同)

③ アルカリ土類金属

問2 2族元素は価電子を2個もち、その価電子2個を放出すると安定な閉殻構造となるため。

問3 Be, Mgの単体は常温で水と反応しないが、アルカリ土類金属の単体は常温で水と反応する。

問4 (1) ウ

(2) 価電子が1個のカリウムと比べると、価電子が2個のカルシウムの方が、自由電子の数が多い。また、カルシウムの方が原子核の正電荷が大きいため、カリウムより原子半径が小さくなり、金属結合が強くなる。

問5 $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \longrightarrow \text{CaSiO}_3$

問6 酸化カルシウムを水と反応させたときに生じる反応熱を利用する。



解説

問1 2族元素をアルカリ土類金属とよぶ。ただし、問3に示す理由でBe(ベリリウム), Mg(マグネシウム)はアルカリ土類金属に含めない。

問3 Be, Mgがアルカリ土類金属元素と異なる点を以下に示す。

- ① Be, Mgは炎色反応を示さない。
- ② Be, Mgは常温の水と反応しない。
- ③ Be, Mgの水酸化物は水に難溶である。
- ④ Be, Mgの硫酸塩は水によく溶ける。

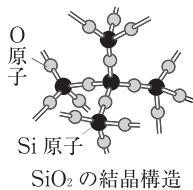
ここでは単体の反応性を問われているので、②を具体的な例とする。

問4 (1) アルカリ土類金属の単体は、一般的に塩化物の融解塩電解(溶融塩電解)によってつくられる。炭酸カルシウムは900°C以上に加熱すると分解し、融点2572°Cの酸化カルシウムに変化してしまうので不適。

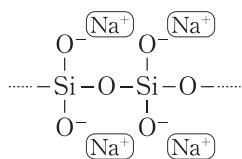
なお、(1)の説明は以上であるが、ここで融解塩電解(溶融塩電解)について説明しておく。1族や2族の元素はイオン化傾向が大きく、陽イオンになりやすい。したがって自然界では単体で存在することは珍しく、塩の形で存在する。この塩に含まれる陽イオンに電子を与える、つまり還元すれば単体の1族や2族の元素が得られる。しかしながら、塩を水溶液にして還元を行う、すなわち電気分解を行おうとすると問題が生じる。たとえば、NaCl水溶液を電気分解してNa単体を得ようとしても、より還元されやすい水が先に還元されてしまう。この問題を解決する方法が融解塩電解である。塩を高温で融解して液体にし、イオンが動ける状態にすれば、水などの溶媒の介在なしに電気分解が行え、イオン化傾向の大きい元素のイオンの還元ができる。この方法により、1800年頃、NaやKなどの1族、2族の単体がつぎつぎに発見・単離された。

問5 ケイ酸塩とはその名の通り、ケイ酸(H_2SiO_3)の塩である。その構造について簡単に説明する。二酸化ケイ素は次図のように SiO_4 の正四面体型構造が、三次元的に連なった共有

結合の結晶である。



ケイ酸塩は金属とケイ酸の塩である。上図の二酸化ケイ素の酸素のうちふたつが O^- となって、金属と結合をつくる(ケイ酸イオンのイオン式を書くと SiO_3^{2-})。残りの2つの酸素は結合を保ったままで、下図のように鎖状構造を形成している。



問6 酸化カルシウム(CaO)は生石灰ともよばれ、水を加えると多量の熱を発生しながら反応して、白色粉末状の水酸化カルシウムになる。

【3】

解答

問1 ア 13 イ 3 ウ 13 エ 両性元素 オ 2 カ 2

キ ジュラルミン ク 融解塩電解(溶融塩電解)

i $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ii Al_2O_3

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

問3 Al_2O_3 を融点より低い温度で融解させる役割。

問4 反応式 $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$

$$\text{電気量 } \frac{9.00 \times 10^3 \times 10^3}{27.0} \times 3 \times 9.65 \times 10^4 = 9.65 \times 10^{10} \text{ [C]}$$

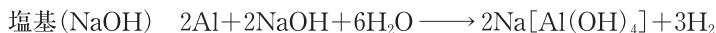
(答) $9.65 \times 10^{10} \text{ C}$

問5 テルミット反応

解説

問1, 問2 アルミニウムは、地殻中に化合物として約8%含まれ、酸素、ケイ素に次いで多く存在する。Al原子は3個の価電子を放出して、3価の陽イオンになりやすい。アルミニウムの単体は、銀白色の軟らかい軽金属で、延性・延性に富み、電気・熱の伝導性もよい。アルミニウムを空気中に放置しても、表面に緻密な酸化被膜が生じて内部を保護するため、錆びることはない。このような状態を不動態という。

アルミニウムは両性元素であり、次式のように酸の水溶液にも塩基の水溶液にも溶ける。ただし、濃硫酸には不動態となって反応しない。



また、ボーキサイトからアルミニウムをつくる際には、工業的には次のような工程をとる。

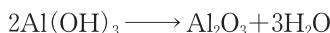
・ボーキサイト(主成分 Al_2O_3)を NaOH 水溶液と反応させる。



・不純物を取り除いた溶液に、大量の水を加える。



・得られた $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿を加熱する。

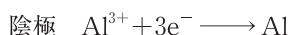


このようにして得られた Al_2O_3 を融解塩電解することにより、Alを得る。

問3 Al_2O_3 の融点は約2050°Cと高い。よって、融点が1000°Cくらいの氷晶石(Na_3AlF_6)を融

解したところに溶かすことで融点を下げ、炭素電極を用いて融解塩電解を行う。

問4 融解塩電解において陽極、陰極で起こる反応は下記の通り。



【4】

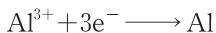
解答

ア

n_A	A	n_B	B	n_C	C	n_D	D
2	NaOH	2	$2\text{Na}[\text{Al(OH)}_4]$	1	CO_2	1	Na_2CO_3

イ アルミニウムは水素よりもイオン化傾向が大きく、水溶液の電気分解では水が還元されて金属単体が析出しないため。(53字)

ウ 次の反応式より、アルミニウムイオン 1mol の還元に必要な電子は 3mol である。



必要な電気量は次のように求められる。

$$\frac{1.00 \times 10^3}{27.0} \times 3 \times 9.65 \times 10^4 = 1.07 \times 10^7 \text{ [C]}$$

(答) $1.1 \times 10^7 \text{ C}$

エ 電気量[C] × 電圧[V] = エネルギー[J]の関係、および、(b)とウより

$$1.07 \times 10^7 \times 4.50 = 4.815 \times 10^7 \text{ [J]}$$

したがって

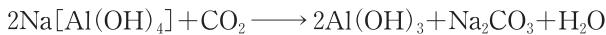
$$\frac{4.815 \times 10^4}{3600} = 13.3 \text{ [kWh]}$$

(答) 13kWh

オ アルミニウムは、銅よりも原子量が小さいが、イオンの価数は大きい。また、イオン化傾向の小さい銅より電解に高い電圧を必要とするため。(64字)

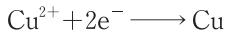
解説

ア 下線部①の反応は次のように表される。



エ 化学では十分に扱われないが、電気量と電圧、エネルギーの関係は頭に入れておきたい。

オ 銅の精錬での反応は次の通り。



銅の原子量は 63.5 である。簡単のために、単位質量あたりを 1g とすると、イオンの還元に必要な電子の物質量は

$$\text{Al} : \frac{1}{27.0} \times 3 = \frac{1}{9} \quad \text{Cu} : \frac{1}{63.5} \times 2 = \frac{1}{31.75}$$

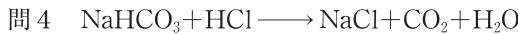
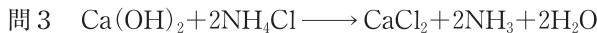
と、アルミニウムの方が大きい。したがって、電力量も大きい。上式の電子の物質量に影響するのは、「原子量の大小」「還元されるイオンの価数の大小」である。かつ、銅はイオン化傾向が水素よりも小さく、銅イオンは小さな電圧でも単体を析出する(0.5V 程度)。以上 3 つをまとめればよい。

添削課題

解答

問1 化合物A NH_3 化合物B NaHCO_3 化合物C CaO

問2 (イ)



問5 問4の反応式より、 NaHCO_3 1mol が酸と反応すると、1mol の二酸化炭素が生成することがわかる。ベーキングパウダー 10.0g 中に 28.0% の NaHCO_3 が含まれるのであるから、 NaHCO_3 の物質量、すなわち生成する二酸化炭素の物質量は次のようになる。

$$\frac{10.0 \times 0.280}{84.0} [\text{mol}]$$

ここで理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ より、与えられている $P=1.01 \times 10^5$ [Pa], $R=8.31 \times 10^3$ [Pa·L/(mol·K)], $T=273+177=450$ [K] を用いて

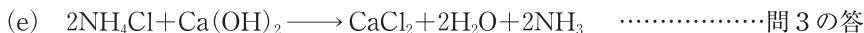
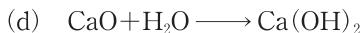
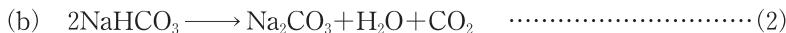
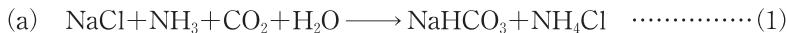
$$1.01 \times 10^5 \times V = \frac{10.0 \times 0.280}{84.0} \times 8.31 \times 10^3 \times 450$$

$$\therefore V=1.23 \text{ [L]}$$

(答) 1.2L

解説

問1, 問3 本文にあるように炭酸ナトリウムは、ガラス製造の原料としてとくに重要な物質で、工業的には以下に示すアンモニアソーダ法(ソルベー法)とよばれる方法で製造されている。



全体の反応は(a)×2+(b)+(c)+(d)+(e)より



問2 反応式(1)が可逆反応であると述べられている。一般に平衡状態にある場合、ある化合物の濃度が増加あるいは減少するとそれを緩和する方向に平衡が移動する。したがって(1)の反応式が右向きに進むには、(イ), (エ)のように右辺の化合物の濃度を減少させねばよい。塩化アンモニウムは水によく溶けるから、正解は(イ)となる。

問4 この反応は弱酸の遊離反応である。

12章 無機化学（4）遷移金属

問題

■演習

【1】 - I

解答

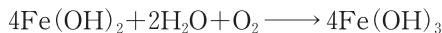
ア 19 イ 24 ウ 23 エ 26 オ 15 カ 03 キ 12 ク 08

解説

- (1) Fe_2O_3 は赤褐色の物質で赤鉄鉱に含まれ、赤色顔料などに利用される。顔料とはものを着色する物質で、塗料・インクの原料となるものをいう。染料とは布・糸・皮などを染める材料をいう。
- (2) 鉄(II)イオンを含む水溶液に水酸化物イオン(水酸化ナトリウム水溶液やアンモニア水)を加えると、水酸化鉄(II)の緑白色沈殿が生じる。



その後放置すると、空気中の酸素で徐々に鉄が酸化される($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)。



このとき赤褐色沈殿へと変化する。

- (3)～(5) 鉄イオンの検出反応をまとめると次のようになる。

加える試薬	Fe^{2+} (淡緑色)	Fe^{3+} (黄褐色)
水酸化ナトリウム水溶液 アンモニア水	$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 緑白色沈殿	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 赤褐色沈殿
ヘキサシアニド鉄(II)酸 カリウム $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		<u>濃青色沈殿</u> <small>(<u>紺青</u>・ベルリン青)</small>
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 (ターンブル青)	
チオシアン酸カリウム KSCN	変化なし	血赤色溶液
硫化水素(酸性)	変化なし	還元され Fe^{2+} になる (淡緑色)
硫化水素(塩基性)	FeS 黒色沈殿	還元され FeS が生じる

カ Fe^{3+} の検出反応として KSCN が用いられる。この反応は SCN^- と Fe^{3+} が反応し血赤色の溶液になる。ここでは変化が見られなかつたので、鉄イオンの酸化数は +2 である。

キ まず、 Fe^{3+} は H_2S によって還元され Fe^{2+} となる(H_2S は還元性をもつ气体である)。さらに NaOH によって溶液が塩基性になる。 Fe^{2+} は S^{2-} と塩基性下でのみ沈殿を生成し FeS が生成する。

(6) 鉄は8族の元素である。他に、Ru(ルテニウム), Os(オスミウム)がある。

【1】 - II

解答

問1 赤鉄鉱 Fe_2O_3 磁鉄鉱 Fe_3O_4

問2 B Fe_3O_4 C FeO

問3 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \longrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ 一酸化炭素の mol 数 0.33mol

問4 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \longrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$

問5 c

問6 ア スラグ イ b

問7 (1) アルミニウム

(2) $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$

(3) b

解説

問1 赤鉄鉱は鉄鉱石などに多く含まれる赤褐色の酸化鉄(Ⅲ)(三酸化二鉄)である。磁鉄鉱は砂鉄などに含まれる黒色の四酸化三鉄である。

問2 はじめ A(Fe_2O_3)中の Fe の酸化数はすべて +3 であり、これが還元され B となる。B (Fe_3O_4)中の Fe の酸化数は +2 と +3 が混在しておりその比は 1 : 2 である。これがさらに還元され酸化数が +2 の C(FeO)となる。最終的に D(Fe)に還元され酸化数は 0 となる。

問3 還元剤である一酸化炭素の半反応式は次で示される。



酸化剤は Fe_2O_3 で、その半反応式は次で示される。

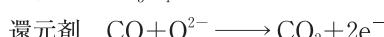
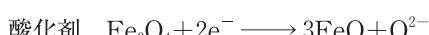


これらより、次の化学反応式が得られる。



反応の物質量比は $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CO} = 3 : 1$ であるから、1mol の CO と反応する Fe_2O_3 は $\frac{1}{3}$ mol である。

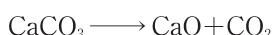
問4 半反応式は次のように表される。



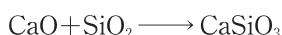
これより、「解答」の化学反応式を得る。

問5 溶鉱炉から生成する鉄は銑鉄と呼ばれ炭素の含有量が多い(約 3.5%)ため脆い。よって強度を高めるために炭素の含有量を下げなくてはならない。この際に転炉で処理をし炭素の含有量を減らす。こうしてできたものを鋼という。

問6 石灰石は加熱によって二酸化炭素を生じて分解する。



このとき生成した CaO が SiO_2 と次のように反応する。



こうしてできたものはスラグとして分離される。スラグはレンガやコンクリートに混ぜられ

利用される。

問7 テルミット法は、酸化鉄とアルミニウムの粉末を混合したものに点火したときの反応で、発光とともに、3000℃もの熱が発生する。還元性と高熱により、目的の金属は融解して下部に沈降し、純粋な金属が得られる。反応式は、金属のイオン化傾向が大きいAlが酸化され、鉄の酸化物は還元される。つまり、Alは還元剤として利用される。テルミット法は炭素を利用しないために還元された鉄の炭素含有量が少なく、強度の高い鉄ができる点が利点である。したがって、bが誤り。

【2】

解答

問1 A: 二酸化硫黄 B: 热濃硫酸 C: 硫酸銅(II)五水和物 D: 水酸化銅(II)
E: アセトアルデヒド F: 酸化銀 G: 硫化銀

問2 銅よりもイオン化傾向の小さい銀や金は酸化されることなく単体のまま電解槽の陽極の下に沈殿する。

問3 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

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 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

問6 $\text{CuO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{Cu} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$

問7 フェーリング液の還元が起こり、銅(II)イオンが還元され、酸化銅(I)の赤色沈殿を生じる。



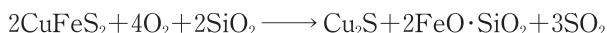
問8 銀鏡反応が起こり、器壁に銀が析出する。

問9 イオン化傾向の小さい銀の化合物である硫化銀が正極、イオン化傾向が大きいアルミニウムが負極となり、銀の還元が起こる。

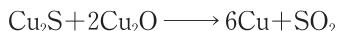
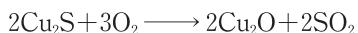
解説

《銅について》

黄銅鉱 CuFeS_2 にコークス、ケイ砂などを加えて強熱すると、次のように反応し、鉄はスラグとして除去され、同時に二酸化硫黄 SO_2 が発生する。



硫化銅(I)は転炉内で次のように反応し、粗銅を生じる。



A は二酸化硫黄。

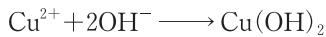
(a) 銅の電解精錬では、陽極では $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ が起こるとともに、銅よりもイオン化傾向が小さい金や銀が単体のまま陽極の下に沈殿する(陽極泥)。

(b) ロクショウ(緑青)は $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 炭酸水酸化銅(II)または、 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 炭酸二水酸化二銅(II)で示される。銅 Cu は、常温では表面がわずかに酸化される程度であるが、湿った空気中に放置すると、表面に緑色のサビ(ロクショウ)が生じる。これは、空気中の CO_2 と H_2O の作用により生じる。人体内に入ると胃液で分解され、 Cu^{2+} を生じるため有毒である。昔より、寺社や城の銅屋根に生成し、水に不溶で密着性が良いので、内部を保護する働きがあるといわれてきたが、最近の酸性雨によってこのロクショウが溶けて、かなりの被害がでてきている。

(c) 銅は熱濃硫酸に溶解して、二酸化硫黄を発生する。



この反応溶液から得られる青色結晶 C は硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ である。硫酸銅(II)水溶液に水酸化ナトリウムを加えると、D の水酸化銅(II)が生じる。



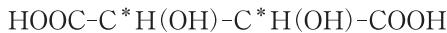
(d) D の加熱により酸化銅(II)を生じる。



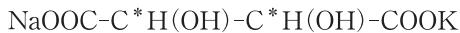
(e) 酸化銅(II)をエタノールの蒸気に触れさせると、アセトアルデヒドが生じる。



問7 酒石酸はカルボキシ基とヒドロキシ基を二つずつもつ、炭素数4のヒドロキシ酸である。



このカルボキシ基がナトリウム、カリウムの塩になったものが次の化合物である。

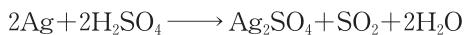


酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液に硫酸銅(II)の水溶液を混合した溶液をフェーリング液という。ここで問われているのはアルデヒドの還元性である(フェーリング液の還元)。



《銀について》

銀も熱濃硫酸に溶解する。



銀(I)イオンの反応は、次のとおり。



問8 (f) のジアンミン銀(I)イオンの水溶液にアセトアルデヒドを加えて加熱すると、銀鏡反応が起こる。

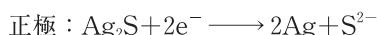


問9 銀は硫化水素によって次のように反応する。



物質Gは硫化銀である。

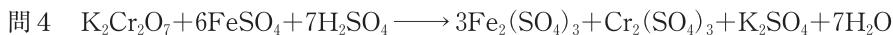
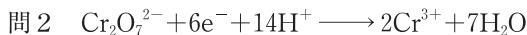
(g) 銀とアルミニウムのイオン化傾向の差により電池が形成される。



【3】

解答

問1 ア +6 イ +3

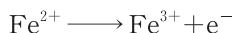


問5 3.78mol/L



解説

問4 半反応式は、問2、問3の通りである。



この2つの半反応式から e^- を消去し、イオン反応式にする。



この両辺に 2K^+ を加え、まず $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ に戻す。次に陽イオンを消去するために両辺に 13SO_4^{2-} を加えることで化学反応式になる。



問5 問4の化学反応式より FeSO_4 と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の反応比は 6:1 なので、 FeSO_4 のモル濃度を x [mol/L] とおくと、次の比が成り立つ。

$$\text{FeSO}_4 : \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = x \times \frac{5.00}{1000} : 0.300 \times \frac{10.5}{1000} = 6 : 1$$

$$\therefore x = 3.78 \text{ [mol/L]}$$

ここでは、有効数字の指定がないが、与えられている数値から3桁で示せばよい。

問6 二クロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ は酸性状態でのみ存在し、クロム酸イオン CrO_4^{2-} は中性、塩基性で存在できる。この2つのイオンは液性に応じた平衡状態にある。二クロム酸イオンを含む水溶液に塩基を加えていくと次の反応が右に進み、クロム酸イオンが生じる。



問7 クロム酸イオンは Pb^{2+} とクロム酸鉛(Ⅱ) PbCrO_4 の黄色沈殿を生じる。これはクロムイエローとよばれる顔料である。このほか、クロム酸イオンは、 Ag^+ と Ag_2CrO_4 (赤褐色沈殿)、 Ba^{2+} と BaCrO_4 (黄色沈殿)を生じることも覚えておこう。

【4】

解答

ア K殻；2個，L殻；8個，M殻；13個

イ 体積は $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ で， $V \longrightarrow aV$ 。質量は $\text{Fe } 1\text{mol} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \ 0.50\text{mol}$ で， $55.8\text{g} \longrightarrow 79.8\text{g}$ と変化する。密度の値を用いると、質量について次の比が成り立つ。

$$7.87 \times V : 5.24 \times aV = 55.8 : 79.8 \quad \therefore a = \frac{79.8 \times 7.87}{55.8 \times 5.24} = 2.14$$

(答) 2.1

ウ $\text{Fe(OH)}_3 \longrightarrow \text{FeO(OH)} + \text{H}_2\text{O}$



エ $4\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{FeO(OH)}$

オ 酸素の分圧は， $610 \times \frac{0.13}{100} \text{Pa}$ であるので，与えられた条件より

$$4.06 \times 10^{-2} \times \frac{610 \times \frac{0.13}{100}}{1.01 \times 10^5} \times 1.00 \times 10^3 = 3.18 \times 10^{-4} \text{ [g]}$$

(答) $3.2 \times 10^{-4} \text{g}$

カ FeO(OH) の式量は 88.8。エの反応式より Fe と O_2 は物質量の比 4:3 で反応するので，生じる FeO(OH) と O_2 の物質量の比も 4:3 である。したがって，求める質量を $x[\text{g}]$ とすると

$$\text{FeO(OH)} : \text{O}_2 = \frac{x}{88.8} : \frac{3.18 \times 10^{-4}}{32.0} = 4 : 3 \quad \therefore x = 1.17 \times 10^{-3} \text{ [g]}$$

(答) $1.2 \times 10^{-3} \text{g}$

解説

ア 鉄原子は 26 個の電子をもつが， Fe_2O_3 中で，鉄は Fe^{3+} として存在し， $26 - 3 = 23$ [個]の電子しかもたない。 n [番目]の電子殻に入る電子の最大数は $2n^2$ [個]と表されるので，K 殻，L 殻，M 殻に入る電子数は，2，8，18 個である。したがって，K 殻；2 個，L 殻；8 個，M 殻；13 個となる。

ウ，エ $\text{Fe(OH)}_3 \longrightarrow \text{FeO(OH)} + \text{H}_2\text{O}$ (ウ - 1)

$2\text{Fe(OH)}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (ウ - 2)

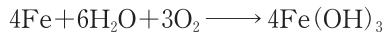
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (1)

$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$ (2)

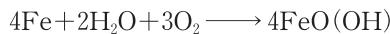
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe(OH)}_2$ (3)

$4\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow 4\text{Fe(OH)}_3$ (4)

(1) $\times 4 +$ (2) $\times 2 +$ (3) $\times 4 +$ (4) より



ここで，4 \times (ウ - 1) を足し，エの反応式を得る。



添削課題

解答

問1 金、銅、鉄、アルミニウムの順は、金属のイオン化傾向が小さい順である。金は単体で存在し、また、イオン化傾向が小さい金属ほど還元しやすく単体を取り出しやすいため、このような順で利用された。

問2 Al粉末と鉄の酸化物を混合し、ルツボにいれ着火する。Alの方がFeよりもイオン化傾向が大きいため、鉄を単体まで還元できる。



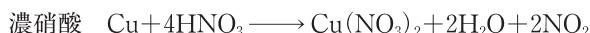
問3 濃硝酸に銅板を入れると二酸化窒素が発生し、希硝酸に銅板を入れると一酸化窒素が発生する。二酸化窒素は赤褐色の気体であり、水溶性で水と反応し、硝酸を生成する。一酸化窒素は無色の気体であり、水に溶けにくく、常温で空気と反応し二酸化窒素となる。

解説

問1 金はイオン化傾向が最小であるため、天然にはほぼ単体で存在し採掘される。また、銅は古代より青銅や真鍮として利用されてきた。青銅器の次に鉄器が利用されるようになり、アルミニウムが製錬されるようになったのは19世紀である。アルミニウムなどイオン化傾向が大きい金属の単体は融解塩電解(溶融塩電解)によって得る。

問2 テルミット反応と呼ばれる反応で、酸化鉄とアルミニウムの粉末を混合したものに点火する。このとき、およそ3000°Cの熱が発生する。還元性と高熱により、目的の金属は融解し下部に沈降し、純粋な金属が得られる。

問3 それぞれの反応式は以下のようになる。



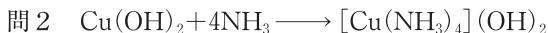
13章 無機化学（5）無機化学総合

問題

■演習

【1】

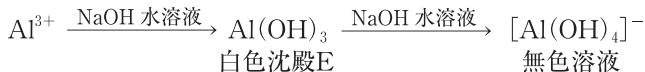
解答



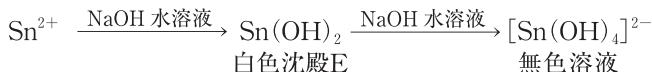
解説

問1～3 硫酸塩 A および B の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると最初は白色沈殿を生成するが、さらに加えると再び溶けることから、A および B は両性元素の化合物であること、また B から生じる水酸化物 F は過剰のアンモニア水に溶けることから、B は、 ZnSO_4 であることがわかる。また A は、Al や Sn などの硫酸塩が考えられる。Pb も両性元素であるが、 PbSO_4 は水に不溶なので、該当しない。

A の水溶液中に含まれるイオンが Al^{3+} であると仮定すると、問題文の反応は次のとおり。

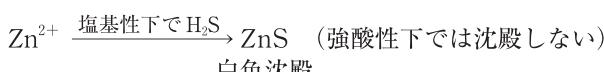
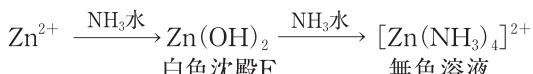
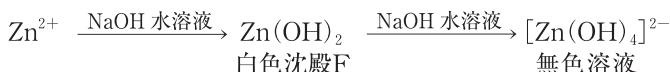


Sn^{2+} であると仮定すると、問題文の反応は次のとおり。

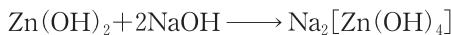


水酸化物はいずれも過剰のアンモニア水には溶解しない。この問題の問題文では、A に関してこれ以上の表記がないため、最終的な決定はできない。決定するには、硫化水素を通じた際の液性による沈殿の生成 (Al^{3+} は塩基性で水酸化物の白沈、 Sn^{2+} は液性に関わらず暗褐色沈殿) などが必要となる。

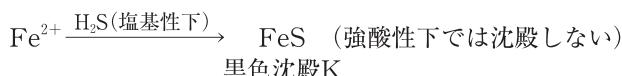
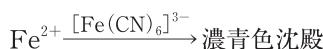
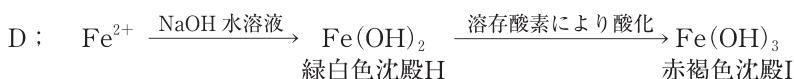
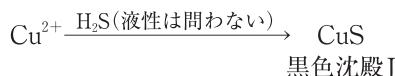
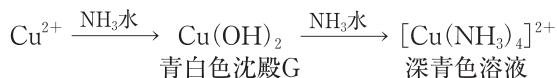
B の水溶液中に含まれる Zn^{2+} についての問題文の反応は次のとおり。



なお、沈殿 F と水酸化ナトリウム水溶液との反応式は次のように表される。



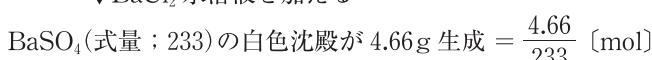
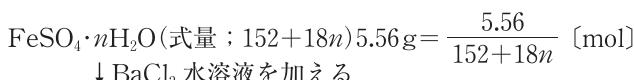
水和イオンが青色を示すのは Cu^{2+} 、淡緑色を示すのは Fe^{2+} である。したがって、C は CuSO_4 で、D は FeSO_4 と考えられる。C および D の水溶液中に含まれる Cu^{2+} および Fe^{2+} についての問題文の反応は次のとおりである。



なお、沈殿 G とアンモニア水との反応式は次のようになる。



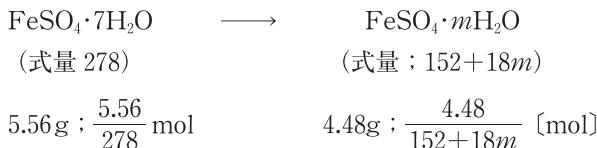
問4 化合物 D は、鉄(Ⅱ)イオンの硫酸塩であることがわかっているので、D の化学式を $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ において反応の量関係を表すと次のようにになる。



FeSO_4 と等物質量の BaSO_4 が生成するので、次の式から n を求めることができる。

$$\frac{5.56}{152 + 18n} = \frac{4.66}{233} \quad \therefore n = 7$$

これより、D の組成式は、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と表される。また、水和水を失ったあとの組成式を $\text{FeSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ と表すと、次のような量関係が成り立つ。



したがって、次の式から m を求めることができる。

$$\frac{5.56}{278} = \frac{4.48}{152 + 18m} \quad \therefore m = 4$$

ゆえに、 $7 - 4 = 3$ [mol] の水和水を失ったことになる。

【2】

解答

問1 (力)

問2 200mL

問3 (ア) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{PbS} + 2\text{HNO}_3$

問4 ① $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

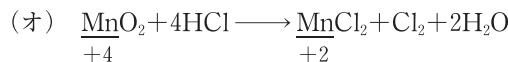
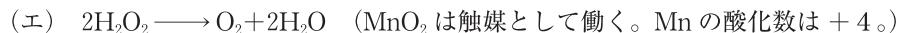
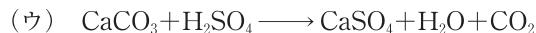
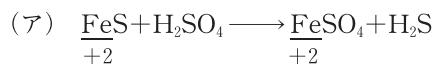
$$② \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$

③ 加熱により三酸化炭素が溶液中から追い出され、②の左向きの反応が進行するため。

間5 (ア)+2 (エ)+4 (オ)+2

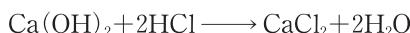
解説

化学反応式は以下の通り。また、下線で示した化合物に含まれる金属元素の酸化数を示す。



問1 図1は水上置換法、図2は上方置換法。水に溶けやすい気体は水上置換法で捕集できないので、上方置換法か下方置換法を用いる。上方置換法は空気よりも軽い気体、下方置換法は空気よりも重い気体の捕集に用いる。したがって、該当する気体は水に溶けやすく、かつ空気よりも軽い NH_3 (ガ)である。

問2 水酸化カルシウム水溶液の塩酸による中和反応。



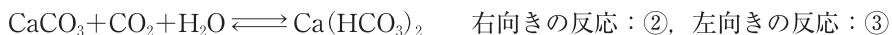
水素イオンと水酸化物イオンの物質量が等しいので、求める塩酸の体積を x [mL] とすると

$$\frac{0.40}{40} \times 2 = 0.10 \times \frac{x}{1000}$$

$$\therefore x = 200 \text{ [mL]}$$

問3 酢酸鉛(Ⅱ)試験紙が $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液をしみこませたら紙で、硫化水素の検出に用いられることが覚えておくとよい。

問4 水酸化カルシウム(消石灰)の水溶液(石灰水)に二酸化炭素を通じる反応。



③では、加熱により、溶液中の二酸化炭素が追い出され、平衡が移動し、左向きの反応が進む。

【3】

解答

問 i 3 問 ii 1, 5

解説

問題文に示された記述ア～カについて順に情報を整理していこう。

記述ア

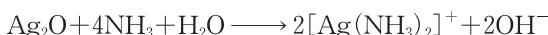
- ・ a ~ e は水素 H を含む物質の水溶液である。
 - ・ a, b, d, e に含まれる物質は揮発性である。
 - ・ c の水溶液は炎色反応で黄色を呈するので、ナトリウム Na を含むことがわかる。

記述イ

- ・硝酸銀水溶液に e を加えると白色沈殿をつくるが、硝酸塩は一般に水に溶けやすく沈殿を生成しないので、この沈殿は銀の化合物とわかる。 Ag^+ と白色沈殿を生成するのは Cl^- であるため、e は HCl の水溶液（塩酸）とわかる。



- ・硝酸銀水溶液に d を加えると暗褐色の沈殿をつくることから、 e と同様に考えて、沈殿は Ag_2O であり、 d は塩基の水溶液である。また、 d を過剰に加えると沈殿が消失していることより、 d は NH_3 の水溶液とわかる。



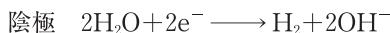
記述文

- ・地殻を構成する元素の質量の割合（クラーク数）のことを述べている。1位はO, 2位はSiよりfは SiO_2 であるとわかる。これは唯一、HFには溶けるため、aはHFの水溶液とわかる。



記述工

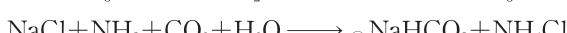
- 記述アより、c はナトリウムを含んでいることがわかっている。c に含まれる無機化合物は、イオン交換膜法で製造されることから NaOH, g は NaCl とわかる。NaCl 水溶液の電気分解による両極で起こる反応は次のように表される。



- ・イオン交換膜法で副産物として生成するのは Cl_2 であり、これは溶液 e(HCl) の調製に使用されることも題意に一致する。

記述才

- ・ h は最も硬い無色の結晶であることより C(ダイヤモンド) とわかる。これを燃焼させると CO_2 が生成する。
 - ・ g は記述エから NaCl , d に溶解させた無機化合物は記述イから NH_3 である。 NaCl の飽和水溶液に NH_3 および CO_2 を通じると NaHCO_3 の白色沈殿が生じる



これは、炭酸ナトリウムの工業的製法であるソルバー法（アンモニアソーダ法）の反応の中の1つである。

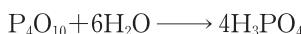
記述力

・固体iについて

- ① 動物の骨に含まれる元素の単体である。
 - ② 空気中で自然発火し、吸湿性の酸化物（白色粉末）を生成する。
 - ③ ②の酸化物の水溶液は酸性である（酸化物は酸性酸化物である）。
- ③より、酸性酸化物を生じるのは非金属元素と考えてよく、空気中で自然発火することから、iは黄リンであり、生じた酸化物は P_4O_{10} であることがわかる。



これを水に溶かすとリン酸を生じる。



0.1molの P_4 からはリン酸 0.4mol が得られる。リン酸 0.4mol の中和に液体cすなわち 1mol/L の NaOH 水溶液が 1.20L 必要であることも題意に一致する。



ここまでをまとめると

- a HF 分子量 20
- c NaOH 式量 40
- d NH_3 分子量 17
- e HCl 分子量 36.5
- f SiO_2 式量 60
- g NaCl 式量 58.5
- h C 式量 12
- i P_4 分子量 124

となり、bが H_2O （分子量 18）とわかる。液体a～eのpHの値は

e(HCl；強酸) < a(HF；弱酸) < b(H_2O ；中性) < d(NH_3 ；弱塩基) < c(NaOH；強塩基)
となり矛盾はない。

問 i 1. いずれも1価の酸または塩基である（誤）。

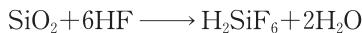
2. 分子量または式量が水の分子量より大きいものは、HF, NaOH, HClの3つである（誤）。

3. 式量を比較すると



であり下線②の沈殿物の方が大きい（正）。

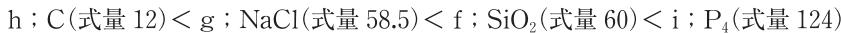
4. 下線③の反応は次の通り。



いずれの原子も酸化数が変化していないため、酸化還元反応ではない（誤）。

5. 下線④の $NaHCO_3$ の水溶液は塩基性を示す（誤）。

問 ii f～iを分子量または式量の順に並べると



これより、1と5が誤り。

[4]

解答

ア 初め、 Ag_2O の褐色沈殿が生じ、次に、沈殿が溶けて無色の溶液になる。

イジアンミン銀(I)イオン, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

ウ 変化；銅が溶けて金が付着する。

理由；銅より金の方がイオン化傾向が小さいので、銅がイオンになって放出した電子を金イオンが受け取った。

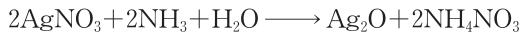
工 2.7×10² 秒

$$\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$$

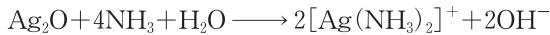
カ ヒドロキノンによる銀イオンの還元には銀原子が触媒として働く。光によって生じた微量の銀原子の触媒作用によって、現像液中で銀原子のまわりの銀イオンが次々と還元され、目に見える変化に増幅される。(94字)

解説

ア、イ 硝酸銀の水溶液にアンモニア水を滴下していくと、初め酸化銀の褐色沈殿が生じる。



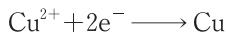
さらにアンモニア水を加えると、沈殿は溶けて、無色のジアンミン銀(I)イオンの溶液になる。



ウ イオン化傾向は、 $\text{Ni} > \text{Cu} > \text{Au}$ であるので、ニッケル(II)イオンと金(I)イオンの存在する溶液に銅の単体を入れると酸化還元反応が起こり、銅が溶けて金が析出する。



エ 硫酸銅(II)の溶液であるから、電子 $e^- 1\text{ mol} (=9.65 \times 10^4 \text{ C})$ で、 $\frac{1}{2}\text{ mol}$ の銅が析出する。



したがって、電気分解に要する時間を t [秒]とすると、析出する Cu の物質量について次式が成り立つ。

$$\frac{0.30 \times t}{9.65 \times 10^4} \times \frac{63.5}{2} = 8.9 \times 10 \times 3.0 \times 10^{-4}$$

$$\therefore t = 2.70 \times 10^2 \text{ [秒]}$$

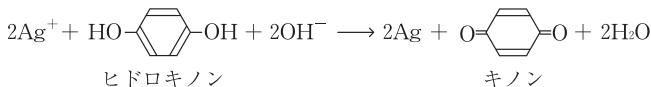
オ 臭化銀はチオ硫酸ナトリウム水溶液に錯イオンをつくると溶ける。



ビス(チオスルファト)銀(I)酸イオン

この結果、現像液で還元されずに残った臭化銀が、定着液中に溶け出してフィルム上から除かれる。次にこれを水洗いしたネガフィルムでは光の当たらなかったところが透明になる。

カ ヒドロキノンは還元剤で、銀イオン Ag^+ を還元して銀原子に変える働きがある(現像液は塩基性であるため、次のような反応式となる)。



光によって生じたわずかな銀原子(肉眼ではわからないので潜像という)が触媒となって、そのままわりの銀イオンが次々と還元され銀が生成して黒くなり、目に見える像となって現れる(光化学反応)。現像の時間、すなわち銀イオン還元反応をどこで止めるかによって、でき上がったフィルムの像の明暗が異なってくるのである。



会員番号	
------	--

氏名	
----	--