



高3 化学総合 S

前期

講師：

氏名：

学習内容

◆第1回 結合と結晶①◆	5
<重要事項>	5
<予習問題>	13
<演習問題> (15分)	18
◆第2回 結合と結晶②◆	20
<予習問題>	20
<演習問題> (20分)	25
◆第3回 酸化還元◆	29
<重要事項>	29
<予習問題>	30
<演習問題> (20分)	34
◆第4回 電池・電気分解①◆	39
<重要事項>	39
<予習問題>	46
<演習問題>	52
◆第5回 電池・電気分解②◆	55
<予習問題>	55
<演習問題> (20分)	61
◆第6回 酸塩基①◆	64
<重要事項>	64
<予習問題>	75
<演習問題 (10分)>	78
◆第7回 酸塩基②◆	82
<予習問題>	82

<演習問題> (15分)	87
◆第8回 無機イオン分析◆	90
<予習問題>	90
<演習問題> (15分)	95
◆第9回 無機化学工業◆	97
<予習問題>	97
<演習問題> (15分)	101
◆第10回 気体の性質①◆	106
<重要事項>	106
<予習問題>	108
<演習問題> (15分)	113
◆第11回 気体の性質②◆	116
<予習問題>	116
<演習問題> (20分)	120
◆第12回 希薄溶液の性質◆	124
<重要事項>	124
<予習問題>	131
<演習問題> (15分)	135

¶1 学習方法について

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

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

12 授業欠席のフォローに関して

平常授業を欠席する場合は、担当講師または事務局まで、事前に連絡をしてください。

連絡の上欠席した場合は、後日 VTR 視聴が可能です。マイパにて動画 URL をお送りしますので、次回の授業までに視聴しておいてください。また、小テストも自分で行い、結果を報告してください。

重要 テキストの使用法”予習”と”復習”

本テキストは、難解な入試問題への対応力を養成するため、難問～超難問レベルの入試問題で構成されています。以下に、予習と復習のポイントを挙げておきます。テキストを効果的に使用するために、熟読しておいてください。

予習用問題：授業前に予習が必要です。1 題 25～40 分を目安にノートに解答しましょう。

問題に取り組むにあたっては、以下の点に注意してください。

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

演習問題：予習用問題の解説後、授業時間内で演習します。

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

第 1 段階 * 授業後 3 日以内

基本事項の復習と、間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 2 段階 * 授業後 1 週間以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 3 段階 * 授業後 1 カ月以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 4 段階 * 直前期

■使用してよい原子量など■

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

<NOTE>

◆第1回 結合と結晶①◆

<重要事項>

■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_4^+)

■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_4 , CaCO_3 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

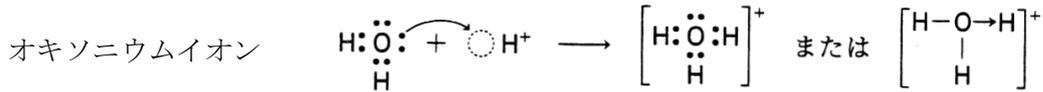
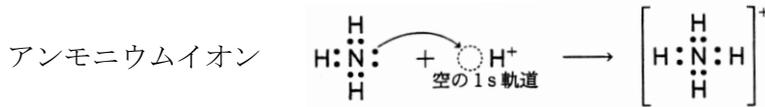
単結合 : 1組の共有電子対による共有結合(例: 水素分子 H_2)

二重結合 : 2組の共有電子対による共有結合(例: 酸素分子 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 N_2)

■配位結合■

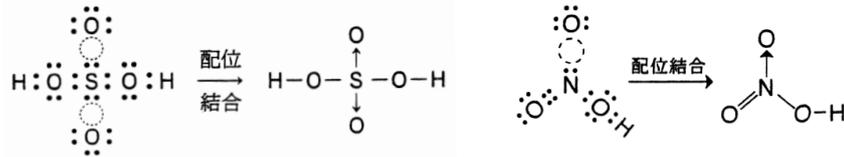
一方の原子からの非共有電子対が、他方の原子からはそれを受け入れる空軌道が提供されてできる共有結合。配位結合は結合のできるしくみが異なるだけで、できた結合はふつうの共有結合とは全く変わらない。



※オキソ酸の分子中

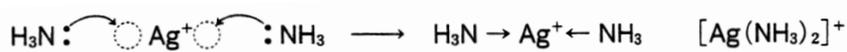
・硫酸

・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>



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

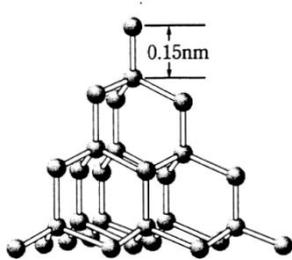
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ など

■共有結合の結晶■

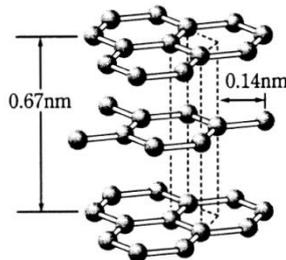
全体が共有結合だけでできた結晶。cf. 分子結晶

<例>

C(ダイヤモンド, グラファイト(黒鉛)), Si(ケイ素), SiO_2 (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力■

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力]	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 ₄ , CCl ₄	NH ₃ , PH ₃	H ₂ O, H ₂ S

○正三角形ベース・直線ベース

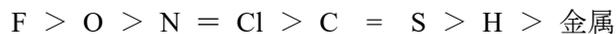
正三角形	折れ線型	直線型
BH ₃ , HCHO	SO ₂ , O ₃	BeF ₂ , BeCl ₂

■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。

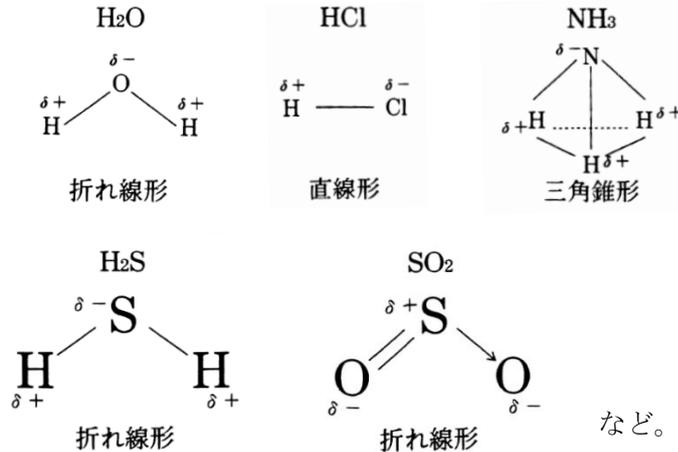
周期表の右上の元素ほど電気陰性度が大きい。(18族は結合しにくいので値を定義しない)



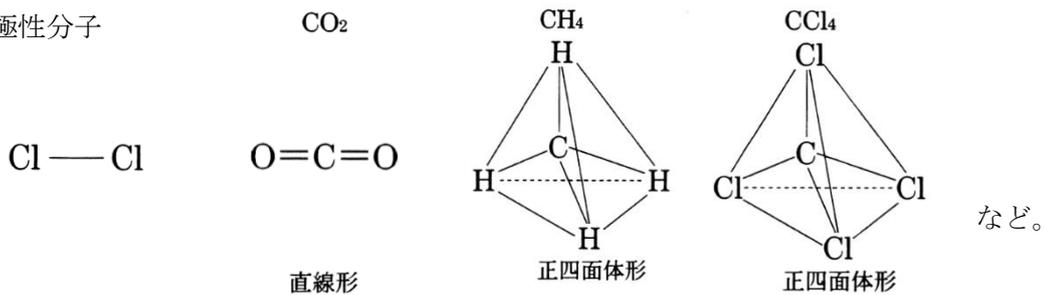
■結合の極性■

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

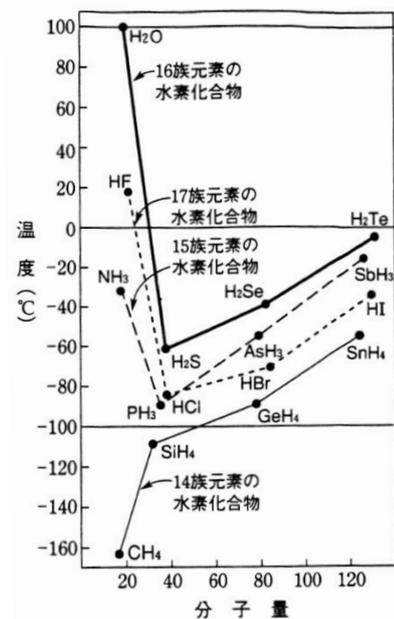
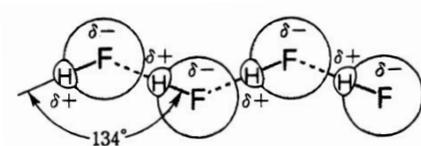


○極性引力

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，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。

■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 CO_2 ，ナフタレン C_{10}H_8 ，ヨウ素 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。

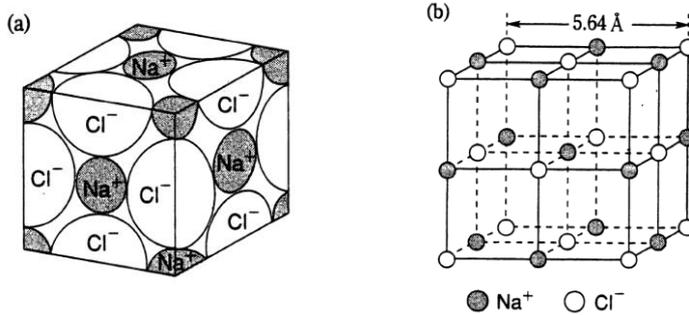
化学式：組成式

■イオン結晶■

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

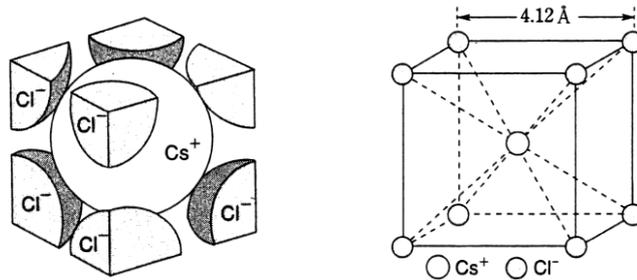
- ・各頂点にある粒子は、単位格子にその $\frac{1}{8}$ を含む。
- ・各面の中心にある粒子は、単位格子にその $\frac{1}{2}$ を含む。
- ・各辺の中心にある粒子は、単位格子にその $\frac{1}{4}$ を含む。
- ・立方体の中心にある粒子は、単位格子には1個を含む。

(i) 塩化ナトリウム型構造



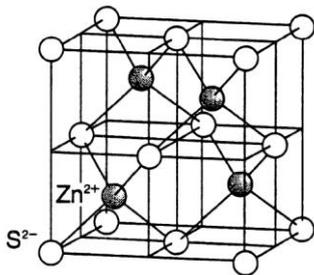
- ・配位数 6
- ・単位格子内に存在する Na^+ : 4 個 Cl^- : 4 個

(ii) 塩化セシウム型構造



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

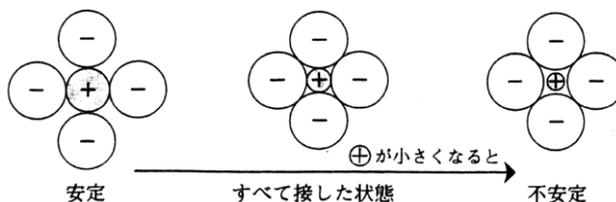
(iii) 硫化亜鉛型構造



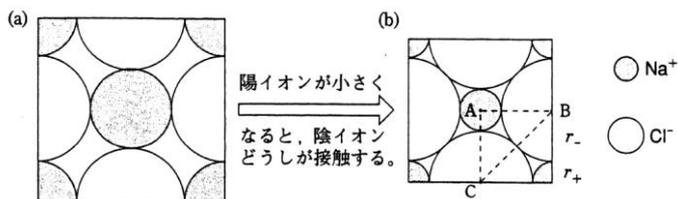
- 配位数 4
- 単位格子内に存在する Zn^{2+} : 4 個 S^{2-} : 4 個

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

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



<例> NaCl 型



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

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

■金属結晶■

(i) 体心立方格子

<例>アルカリ金属, Ba, Fe など

- ・配位数 8
- ・単位格子内に存在する原子の数 2

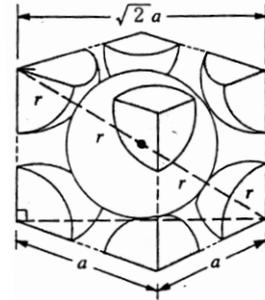
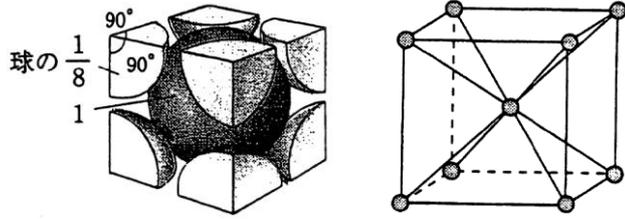
単位格子の一辺の長さ(格子定数) a , 原子半径 r

$$\text{とすると, } a^2 + (\sqrt{2}a)^2 = (4r)^2$$

$$\text{これより原子半径 } r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

充填率(単位格子の体積に占める原子の体積の割合)

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



(ii) 面心立方格子

<例>Al, Cu, Ag, Ni, Au, Pt など

- ・配位数 12
- ・単位格子内に存在する原子の数 4

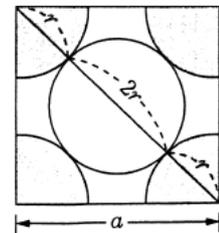
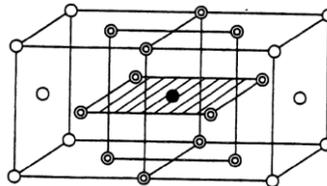
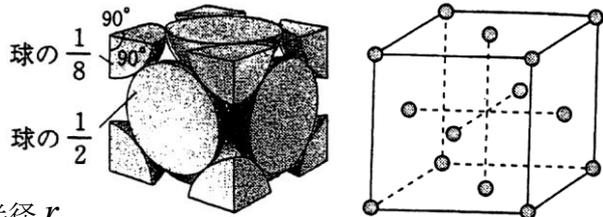
単位格子の一辺の長さ(格子定数) a , 原子半径 r

$$\text{とすると, } a^2 + a^2 = (4r)^2$$

$$\text{これより原子半径 } r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$$

充填率

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

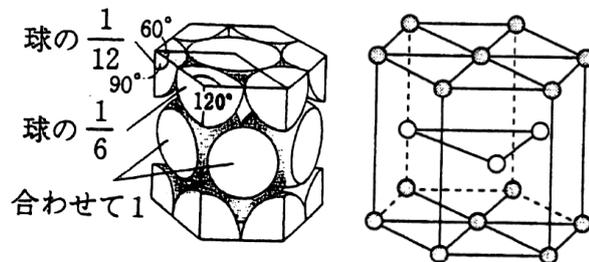


(iii) 六方最密構造

<例>Mg, Zn, Cd, Co など

単位格子は正六角柱の六方最密構造の 1/3 にあたる。

- ・配位数 12
- ・単位格子内に存在する原子の数 2



相転移: 温度や圧力を変えると結晶構造が変化すること。

<予習問題>

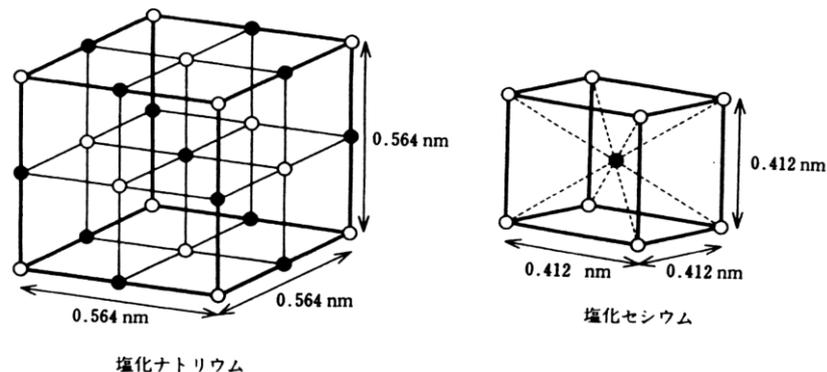
【1】次の文を読み，(1)，(2)に答えよ。

図は実験によって決められた塩化ナトリウムと塩化セシウムの結晶構造であり，陽イオンを黒丸で，陰イオンを白丸で示している。これらの結晶はともに立方格子で，単位格子の大きさは塩化ナトリウムが 0.564nm で，塩化セシウムが 0.412nm である。それぞれの結晶は，これらの単位格子が規則正しく積み重なってできている。

塩化ナトリウム結晶中では，最も近いナトリウムイオンと塩化物イオンの距離は (a) nm であり，ナトリウムイオンに最も近いところに (b) 個の塩化物イオンがある。塩化物イオンに最も近いところには (c) 個のナトリウムイオンがある。最も近いナトリウムイオン間および塩化物イオン間の距離は共に (d) nm である。

一方，塩化セシウム結晶中では，最も近いセシウムイオンと塩化物イオンの距離は (e) nm であり，セシウムイオンに最も近いところに (f) 個の塩化物イオンがある。塩化物イオンに最も近いところには (g) 個のセシウムイオンがある。最も近いセシウムイオン間および塩化物イオン間の距離は共に (h) nm である。

各々のイオンには固有の大きさがあり，その半径をイオン半径という。イオン結晶では陰イオンと陽イオンの間に引力が働いて互いに近づき，その距離が各々のイオン半径の和になる。一方，同種のイオン間には反発力が働くために，互いに近接しないようになっている。塩化物イオンのイオン半径を 0.181nm として，図の結晶構造から2種の陽イオンのイオン半径を求めると，ナトリウムイオンのイオン半径は (i) nm となり，セシウムイオンのイオン半径は (j) nm となる。塩化ナトリウムが陽イオンと陰イオンの強い引力によって，塩化セシウムと同種の結晶構造になるとした場合，その単位格子の大きさは (k) nm になる。①ところが実際にはこのような結晶構造をとる塩化ナトリウムの結晶はできない。注： $\sqrt{2} = 1.41$ ， $\sqrt{3} = 1.73$



(1) (a)~(k)の空欄に下記の数値から適切なものを選んで，その記号(ア)~(フ)を記入せよ。

- (ア) 1 (イ) 2 (ウ) 3 (エ) 4 (オ) 5 (カ) 6 (キ) 7 (ク) 8 (ケ) 9
 (コ) 10 (サ) 11 (シ) 12 (ス) 14 (セ) 15 (ソ) 0.101 (タ) 0.175
 (チ) 0.181 (ツ) 0.202 (テ) 0.282 (ト) 0.326 (ナ) 0.356 (ニ) 0.362
 (ヌ) 0.398 (ネ) 0.412 (ノ) 0.488 (ハ) 0.564 (ヒ) 0.581 (フ) 0.713

(2) 下線部①で述べていることについて，その理由を100字以内で説明せよ。

(1997年 大阪大)

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

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

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

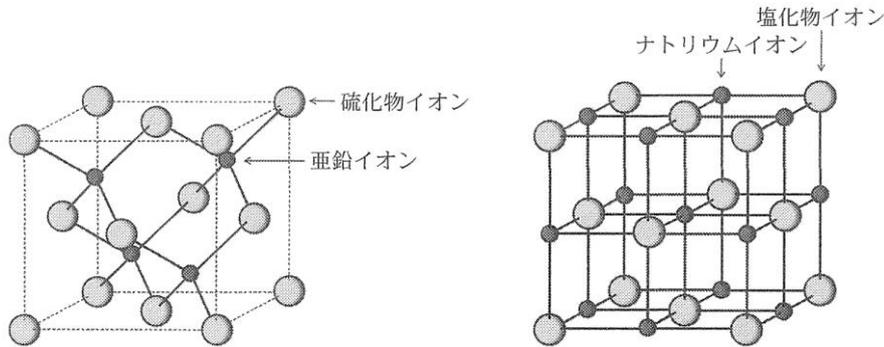


図1

図2

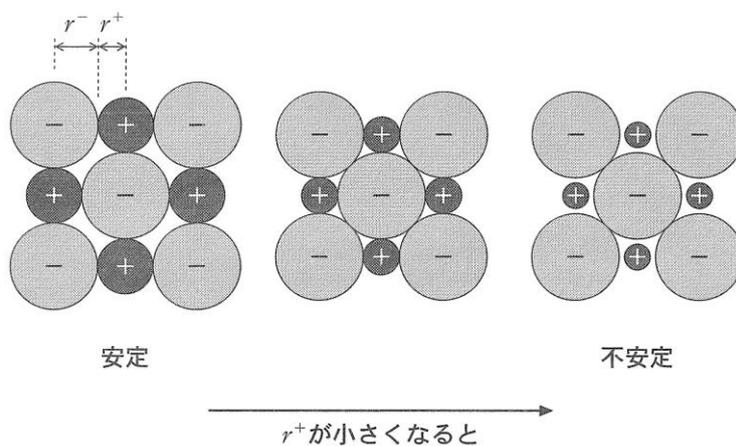


図3

問1 ~ にあてはまる適切な整数を答えよ。

問2 にあてはまる適切な数値を答えよ。

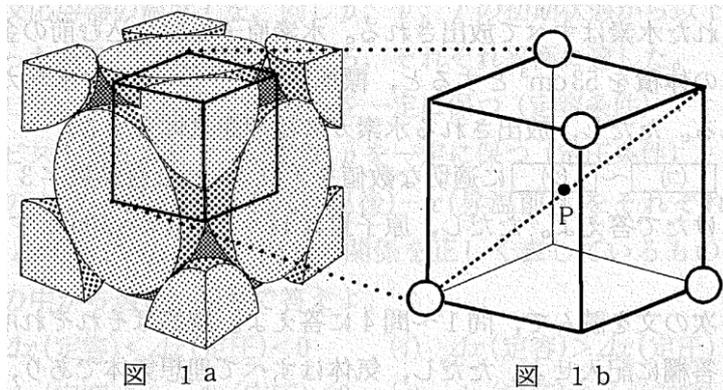
問3 下線部に関して、図1に示すようなZnS型構造の限界半径比を求め、適切な数値を答えよ。

(2014年 京都大)

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

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

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



問1 ~ に適切な数値を入れよ。平方根は根号を用いたままで答えよ。

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

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

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

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

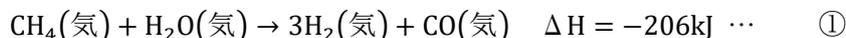
問 3 ~ に適切な数値を入れよ。(サ) は有効数字 3 けた、(シ) は 2 けたで答えよ。ただし、原子量は $\text{Pd} = 106$ とする。

(1998 年 京都大—後期)

<演習問題> (15分)

【1】次の文章を読んで、(1)～(3)に答えよ。

水素は、ハーバー・ボッシュ法による〔ア〕の合成のほか、塩酸や有機化合物の合成に使われるなど、その用途は非常に多い。工業的には、次の反応エンタルピーを付した反応式①～③で表されるような水蒸気を用いた反応などで行われる。



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

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

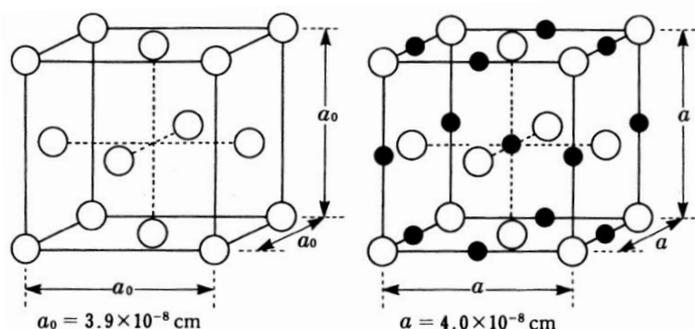


図 1

図 2

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

(1999年 神戸大)

<NOTE>

◆第2回 結合と結晶②◆

<予習問題>

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

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

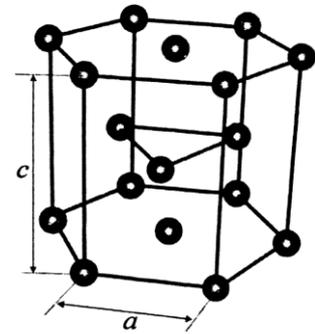


図1 Al_2O_3 結晶中の酸素原子の配列

(2007年 京都大)

【2】次の文章を読んで、(1)～(6)に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

ガリウムは元素記号 Ga で表され、族のアルミニウム(元素記号 Al)と同族の元素であり、が周期表を発表した際、エカアルミニウムとして予言した元素である。ガリウムはアルミニウムと同様の反応性を示す。たとえば、①空気中で加熱すると酸化物となる。また、②酸にもアルカリにも溶ける。

単体のガリウムは、固体の結晶構造が特異であり、固体の方が液体よりも密度が小さく、融点が低く沸点が比較的高いという特徴をもつ。これらの特徴を、同程度の融点をもつ元素であるセシウム、および同族のアルミニウムと比較する。

まず、固体と液体の密度に関して考えてみよう。

セシウムは元素記号 Cs で表され、アルカリ金属の一種で、のような結晶構造をとる。この構造はと呼ばれる。実線で示された単位格子の中には、個分のセシウム原子が含まれている。セシウム原子を球とみなし、最も近いセシウム原子どうしが接していると

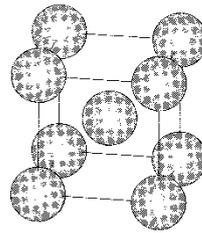


図1 セシウムの結晶構造

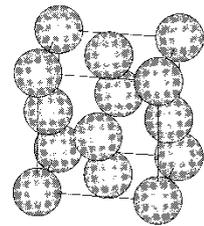


図2 アルミニウムの結晶構造

すると、その充填率は68%である。液体では、原子が乱れた配置をとるため、すきまの多い構造となり、密度は固体よりも小さい。また、アルミニウムは図2のような結晶構造をとる。その充填率は74%である。セシウムと同様に、液体の密度は固体よりも小さい。

一方、ガリウムの固体は、のような結晶構造をもつ。この結晶構造では、距離の近いガリウム原子2個ずつが、比較的強く結合してガリウム原子対を形成している。図では、対を形成している原子どうしを棒で結んで示している。ガリウム原子対は隣接する対とは比較的弱い結合で結びついている。この結晶構造では、ガリウム原子対の中心が、直方体の単位格子の頂点と各面の中心に位置しているとみなすことができる。この単位格子中には、

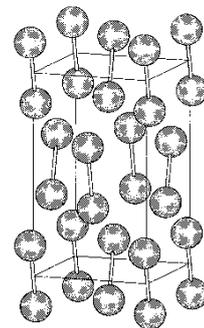


図3 ガリウムの結晶構造

個分のガリウム原子が含まれており、充填率は%である。

このように充填率が小さいことから、ガリウムは液体よりも固体の密度が小さいことが理解できる。

次に、融点と沸点について考えてみよう。

セシウムの融点は28℃、沸点は670℃である。セシウム原子間の金属結合は比較的弱いので、③融点が単体の金属の中では低く、沸点も金属としては低い。また、アルミニウムの融点は660℃で、沸点は約2500℃である。セシウムに比べて金属結合が強いため、融点と沸点はともに高い。一方、ガリウムは、④融点が30℃と低いのに対して、沸点は約2400℃と高く、液体として存在する温度範囲が最も広い単体の金属として知られている。

(1) ～に適切な語句あるいは数字を記入せよ。

(2) 下線部①の化学反応式を記せ。

- (3) 下線部②に関連して、ガリウムが希硫酸に溶ける化学反応式と、水酸化ナトリウム水溶液に溶ける化学反応式を、それぞれ解答欄の a, b に記せ。
- (4) A に適切な数値を答えよ。ただし、ガリウム原子は球とみなす。ガリウム原子対においては、原子どうしが接しており、原子の中心間距離は 0.250nm である。単位格子の体積は 0.157nm^3 とする。円周率は 3.14 とし、有効数字 2 けたで答えよ。
- (5) 下線部③に関連して、単体の金属の中で、融点が最も低い元素は何か。その元素名を答えよ。
- (6) 下線部④に関連して、ガリウムの融点が極めて低い理由を、融解時のガリウム原子間の結合状態の変化に着目して考察し、50 字以内で説明せよ。

(2012 年 京都大)

【3】次の文章を読み、問(1)~(7)に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73$$

二種類の陽イオン M_A , M_B と一種類の陰イオン X からなるイオン結晶には、図 3-1 に示す結晶構造をもつものがある。この結晶構造では、一辺の長さが a の立方単位格子の中心に M_A が、頂点に M_B が位置し、 X は立方体のすべての辺の中点にある。

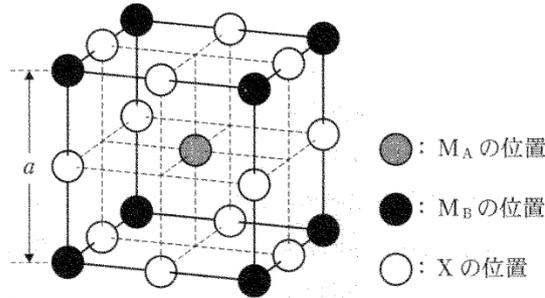


図 3-1 M_A , M_B , X からなるイオン結晶の構造

〔問〕

- (1) 図 3-1 に示すイオン結晶の組成式を M_A , M_B , X を用いて表せ。
- (2) M_A および M_B の配位数をそれぞれ答えよ。
- (3) 図 3-1 の結晶構造において、 M_A と X をすべて原子 Y に置き換え、すべての M_B を取り除いたとする。このとき、 Y の配列はなんと呼ばれるか答えよ。
- (4) 図 3-1 の結晶構造において、 M_A と X をすべて陰イオン Z にすべて置き換え、単位格子のすべての面の中心に新たに M_B を付け加えたとする。このときに得られるイオン結晶の組成式を、 M_B と Z を用いて表せ。また、この構造をもつ物質を一つ答えよ。
- (5) 図 3-1 の結晶構造をもつ代表的な物質として、 M_A が Sr^{2+} , M_B が Ti^{4+} , X が O^{2-} であるチタン酸ストロンチウムがある。その単位格子の一辺は $a = 0.391 \text{ nm}$ である。イオン半径 0.140 nm をもつ O^{2-} と、 Sr^{2+} および Ti^{4+} が接していると仮定して、各陽イオンの半径は何 nm か、小数第 3 位まで求めよ。
- (6) 図 3-1 の結晶構造をもつイオン結晶の安定性には、構成イオンの価数の組み合わせが重要である。 X を O^{2-} とし、表 3-1 にある M_A と表 3-2 にある M_B からそれぞれ一つを選んでイオン結晶を作るとする。価数の観点から安定な M_A と M_B の組み合わせをすべて答えよ。

表 3-1 M_A のイオン半径 r_A

M_A	Ca^{2+}	Cs^{+}	La^{3+}	Ce^{4+}
$r_A [\text{nm}]$	0.134	0.188	0.136	0.114

表 3-2 M_B のイオン半径 r_B

M_B	Fe^{3+}	Zr^{4+}	Mo^{6+}	Ta^{5+}
$r_B [\text{nm}]$	0.065	0.072	0.059	0.064

(7) 図 3-1 の結晶構造をもつイオン結晶の安定性には、構成イオンの相対的な大きさも重要となる。その尺度として、以下のパラメータ u を用いることとする。

$$u = \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X}$$

ここで、 r_A , r_B , r_X は、それぞれ M_A , M_B , X のイオン半径である。 X が O^{2-} ($r_X = 0.140 \text{ nm}$) のとき、(6) で選択した M_A と M_B の組み合わせの中で、パラメータ u の値に基づき、最も安定と予想されるものを答えよ。また、その理由を示せ。

(2019 年度 東京大)

<演習問題> (30分)

【1】最密構造に関するつぎの文を読み、下の問いに答えよ。ただし、粒子の間の距離とは、粒子の中心の間の距離のことである。

面心立方格子（立方最密構造）と六方最密構造は、1種類の球状粒子を三次元空間に最も密に充填してできる最密構造の代表的な例である。いずれの構造においても、ある粒子Xに接する粒子（粒子Xの最近接粒子）の数は12個である。それらは粒子Xから等しい距離にあり、粒子Xを取り囲む。

粒子Xの最近接粒子いずれかに接する粒子のうち、粒子Xおよび粒子Xの最近接粒子を除いたものは、粒子Xの12個の最近接粒子を取り囲む。しかし、それらは粒子Xから等しい距離にあるわけではない。

問1 ある粒子Xの12個の最近接粒子いずれかに接する粒子のうち、粒子Xおよび粒子Xの最近接粒子を除いたものの数は何個か。面心立方格子および六方最密構造それぞれの場合について答えよ。

問2 問1で数え上げた粒子は、粒子Xからの距離を用いて分類すると、何種類に分類されるか。面心立方格子および六方最密構造それぞれの場合について答えよ。

問3 問1で数え上げた粒子と粒子Xの間の距離のうち、最も長いものは最も短いものの何倍であるか。面心立方格子および六方最密構造それぞれの場合について答えよ。

解答は適切な実数で記入せよ。

(2011年 東京工業大)

【2】レニウム（元素記号 Re）は、周期表上でマンガン（Mn）と同族の金属元素で、数種類の酸化物をつくる。その一つは、図1に示した原子（イオン）配置を最小単位とする結晶構造をとる。つまり、図1はこの酸化物結晶の単位格子で、この構造が上下、前後、左右に繰り返されて全体の結晶格子ができあがっている。単位格子は立方体で、その中心には Re が、また、立方体の各面の中心には O（酸素）が、それぞれ配置されている。いま、この酸化物が球形の陰イオン（酸化物イオン O^{2-} ）と球形の陽イオン（レニウムイオン）からなるイオン結晶と考えよう。酸化物イオンの半径（0.135nm、ただし、 $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ）はこのレニウムイオンの半径（0.052nm）に比べてかなり大きいので、隣接する陰イオンの球は互いに接しており、そのすき間に陽イオンが収容されているものと考えることができる。このような仮定のもとに、以下の設問に答えよ。

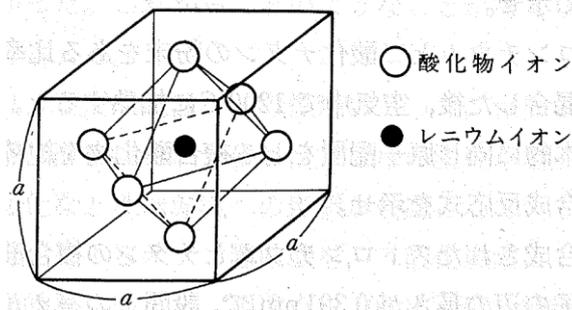


図1 酸化レニウムの単位格子（注意：本図は各原子（イオン）の位置関係を示したものである。イオンの大きさは問題文に記されているとおりである。）

〔問〕

〔I〕図1に示される単位格子の一辺の長さ a を求めよ。ただし、酸化物イオンの半径を $r_0 \text{ nm}$ とせよ。

〔II〕この酸化物の密度を求め、 g/cm^3 の単位で示せ。必要があれば、酸素およびレニウムの原子量をそれぞれ W_O および W_{Re} 、酸化物イオンの半径を $r_0 \text{ nm}$ 、アボガドロ数を N_A とせよ。

〔III〕単位格子は、結晶格子における原子配置の繰り返しの最小単位であるから、その表現は幾通りもある。図1は、この酸化物の単位格子の一つの表現であり、陽イオン（レニウムイオン）を立方体単位格子の中心に置いてある。陽イオンを立方体の頂点に置くと、単位格子はどうなるか、図または文章で答えよ。

〔IV〕このように、陽イオンを頂点に置いた単位格子をみると、この結晶構造中には陰イオン（ O^{2-} ）に取り囲まれたすき間があることがよくわかるであろう。すなわち、この酸化レニウム中には、酸化物イオンによって囲まれた2種類のすき間があり、それらの一方は空（空洞）になっているのに対し、他方はレニウムイオンによって実際に占められていることになる。前者をすき間 I、後者をすき間 II と呼ぶことにする。いま、すき間 I には A という陽イオンが、また、すき間 II にはレニウムイオンに替わって B という陽イオンが入った複合酸化物（2種類以上の金属と酸素からなる化合物）があるとしよう。陽イオン A および B の価数を Z_A および Z_B とすれば、 Z_A と Z_B の間にはどんな関係があるか、数式で示せ。

[V] 炭酸ストロンチウムと二酸化チタンの粉末をある比率ではかり取り，乳鉢でよく混合した後，空气中で 1200°C に加熱すると，設問IVで考えたものと基本的に同じ原子配置をとる複合酸化物を純粋な形で合成できる。この合成反応式を示せ。

[VI] 設問Vで合成されたストロンチウムとチタンの複合酸化物では，立方体単位格子の辺の長さが 0.391nm で，設問 I の答えから計算されるものよりわずかに長くなっている。これは，酸化物イオンどうしが完全には接しておらず，少し離れているためと考えられる。この複合酸化物において，すき間 I を占めるのはなにか，理由とともに答えよ。ただし，チタン (Ti) もストロンチウム (Sr) も球形イオンで，それぞれの半径は 0.061nm および 0.140nm とする。

(1992年 東京大一後期)

<NOTE>

◆第3回 酸化還元◆

<重要事項>

■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 H₂O で O 原子の数を調整する。
- ③ H 原子の数を H⁺で調整する。(中・アルカリ性下で OH⁻を用いる場合あり)
- ④ 両辺の電荷の釣合いを，e⁻で調整。

(B)酸化還元反応式の作り方

① (A)

で得た半反応式を，電子を消去するように組合せる。

- ② 反応条件をもとに，化学反応式にする。

物質		化学式	水溶液中での反応の例	
酸化剤	オゾン (酸性)	O ₃	O ₃	→ O ₂
	二クロム酸カリウム(酸性)	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻	→ Cr ³⁺
	ハロゲン	X ₂ (Cl ₂ など)	X ₂	→ X ⁻
	希硝酸	HNO ₃	HNO ₃	→ NO
	濃硝酸	HNO ₃	HNO ₃	→ NO ₂
	熱濃硫酸	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	→ SO ₂
	過マンガン酸カリウム(酸性)	KMnO ₄	MnO ₄ ⁻	→ Mn ²⁺
	(中・塩基性)		MnO ₄ ⁻	→ MnO ₂
	*過酸化水素 (酸性)	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	→ H ₂ O
	(中・塩基性)		H ₂ O ₂	→ OH ⁻
	*二酸化硫黄	SO ₂	SO ₂	→ S
還元剤	アルカリ金属	A(Na など)	A	→ A ⁺
	水素(高温)	H ₂	H ₂	→ H ⁺
	硫化水素	H ₂ S	H ₂ S	→ S
	シュウ酸	(COOH) ₂	(COOH) ₂	→ CO ₂
	塩化スズ(II)	SnCl ₂	Sn ²⁺	→ Sn ⁴⁺
	硫酸鉄(II)	FeSO ₄	Fe ²⁺	→ Fe ³⁺
	ハロゲン化カリウム	KY(KI など)	Y ⁻	→ Y ₂
	チオ硫酸ナトリウム	Na ₂ S ₂ O ₃	S ₂ O ₃ ²⁻	→ S ₄ O ₆ ²⁻
	*過酸化水素	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	→ O ₂
	*二酸化硫黄	SO ₂	SO ₂	→ SO ₄ ²⁻

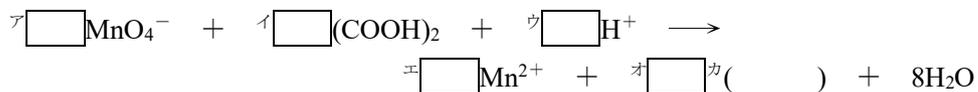
<予習問題>

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

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

(1) 下線部①, ②の操作で用いるのに、最も適したガラス器具の名称をそれぞれ答えよ。

(2) KMnO_4 と $(\text{COOH})_2$ の反応を表す次の式の□に数字を、()に化学式を入れよ。



(3) 下線部③の硫酸を加えずに KMnO_4 水溶液を滴下すると、どのようなことが起こるか、イオン反応式を使って説明せよ。

(4) 下線部③の硫酸の代わりに塩酸を用いると、 KMnO_4 水溶液の濃度を正しく求めることはできない。その理由を説明せよ。

(5) 下線部④で水溶液を温める理由を説明せよ。

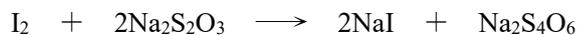
(6) KMnO_4 水溶液の濃度は何 mol/L か。

(2015 年 大分大)

【2】次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

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

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



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

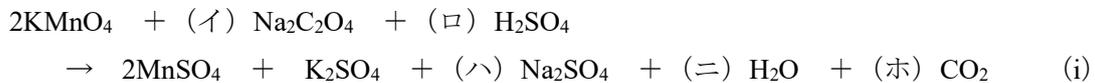
(2015 年 名城大)

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

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

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

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



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

例： 元素 酸化数の変化
 N -3 → +2

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



(2004 年 大阪府立大)

【4】次の文〔Ⅰ〕,〔Ⅱ〕を読んで,(1)~(5)に答えよ。

〔Ⅰ〕酸性溶液中で,過酸化水素と過マンガン酸イオンは次のように反応する。



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

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

〔カ〕

の反応式にしたがって MnO_2 が生成する。

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

〔キ〕

〔ク〕

と表される。

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

(2005年 京都大)

<演習問題> (40分)

【1】次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。

河川や湖沼などの水質の汚濁源の一つに、工場排水や家庭雑排水に含まれる有機化合物がある。この有機化合物の量は、化学的酸素消費量 (Chemical Oxygen Demand : COD) を指標として表すことが多い。CODを求めるには、試料水に過マンガン酸カリウムなどの強い酸化剤を加え、一定条件の下で反応させて試料水中の有機化合物などを酸化させる。

①そのときに消費された、試料水 1 L あたりの酸化剤の量を、酸化剤としての酸素 (O_2) の

質量 (mg) に換算して表す。たとえば、ヤマメやイワナが生息する渓流水の COD は $1\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下であり、有機化合物などをほとんど含まないきれいな水とすることができる。

ある河川から試料水を採取し、現在一般的に用いられている方法により COD を求めた。以下にその操作を示す。

操作 1 [塩化物イオンの沈殿除去] : 試料水 100.0 mL を三角フラスコにとり、十分な量の硫酸を加えて酸性にし、これに②硝酸銀水溶液 ($200\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 5 mL を加えた。

操作 2 [過マンガン酸カリウムによる酸化] :

これに $4.80 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム水溶液 10.0 mL を加えて振り混ぜ、沸騰水浴中で 30 分間加熱した。加熱後、三角フラスコ中の溶液は薄い赤紫色を示していた。これより、試料水中の有機化合物などを酸化するのに十分な量の過マンガン酸カリウムが加えられ、未反応の過マンガン酸カリウムが残留していることがわかった。

操作 3 [シュウ酸による未反応の過マンガン酸カリウムの還元] :

この三角フラスコを水浴から取り出し、約 $1.2 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ のシュウ酸二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 水溶液 10.0 mL を加えて振り混ぜ、よく反応させた。このとき、溶液の赤紫色が消えて無色となった。

操作 4 [過マンガン酸カリウムによる過剰のシュウ酸の滴定] :

三角フラスコ中の溶液を $50 \sim 60^\circ\text{C}$ に保ち、その中に存在している過剰のシュウ酸を $4.80 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム水溶液でわずかに赤い色を示すまで滴定したところ、3.11 mL を要した。

操作 5 [純粋な水による比較試験] :

以上とは別に、試料水の代わりに 100.0 mL の純粋な水を用いて操作 1～4 を行ったところ、操作 4 の滴定において $4.80 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム水溶液 0.51 mL を要した。この操作を行うことで、過マンガン酸カリウムの一部が加熱により分解する場合や、シュウ酸二ナトリウム水溶液の濃度が不明確な場合でも、COD を正確に求めることができる。

問

ア：試料水に塩化物イオンが含まれている場合、下線部②の操作により塩化銀 (AgCl) の沈殿が生じる。COD の値を正確に求めるためにはこの操作が必要である。もし、この操作を行わないと、得られる COD の値にどのような影響を及ぼすか、理由とともに 50 字程度で述べよ。

イ：操作 3 における、過マンガン酸カリウムとシュウ酸との酸化還元反応式を記せ。ただし、シュウ酸二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) は硫酸酸性条件でシュウ酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) として存在し、これが酸化されて二酸化炭素と水になるものとする。

ウ：下線部①について、 $4.80 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム水溶液 1.00 mL は酸素 (O_2) の何 mg に相当するか、有効数字 2 桁で答えよ。結果だけでなく、計算の過程も記せ。

エ：操作 1～5 の結果に基づいて、この試料水の COD ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) を求め、有効数字 2 桁で答えよ。結果だけでなく、計算の過程も記せ。

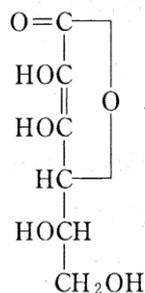
(2005 年 東京大)

【2】ヨウ素は原子番号（ ① ），原子量 127，第（ ② ）周期，17 族（ ③ ）元素に属しており，反応性が高く，単体としては天然には存在せず，海藻，海産動物中に主に有機化合物として存在する。またヨウ素は哺乳動物の甲状腺ホルモンの 1 つであるチロキシンを構成する栄養上不可欠な元素でもある。海藻を焼いた灰に含まれるヨウ化物イオンに（ ④ ）剤を作用させてヨウ素を遊離させ，得られた粗製のヨウ素を（ ⑤ ）によって精製することができる。

一方，ビタミン C は，食物に含まれる重要な栄養素で，細胞内の化学反応を制御する物質として重要な役割を果たしており，還元型と酸化型が存在する。

図 1 にその構造式を示す。還元型ビタミン C は酸化剤であるヨウ素 (I₂) と反応させることにより定量することができる (イ)。

還元型ビタミン C



酸化型ビタミン C

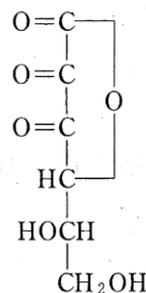


図 1 ビタミン C の構造式

〔実験〕蒸留水 500mL にヨウ化カリウム 0.6g とヨウ素 0.6g を溶かした。溶け残った少量のヨウ素を除いて，蒸留水で 1L に希釈し，褐色びんに保存した (ロ)。還元型ビタミン C 26.4mg を蒸留水に完全に溶かしてメスフラスコで 100mL の水溶液を作り，褐色びんに保存した。コニカルビーカーにこの還元型ビタミン C 水溶液 20mL をホールピペットで入れ，さらに 1mol/L の塩酸数滴と 1%デンプン水溶液 2mL を加えた。ビュレットにヨウ素溶液を満たして滴定を開始した。溶液が青紫（青黒）色を持続するようになるまでコニカルビーカーを振りながらヨウ素溶液をゆっくり加えた (ハ)。この際のヨウ素溶液の消費量は 16.2mL であった。

つぎにビタミン C を含む未知試料 20mL をホールピペットでコニカルビーカーにとり，1mol/L の塩酸を数滴加え，1%デンプン水溶液を 2mL 加えて，滴定を行ったところ，ビュレット内のヨウ素溶液 50mL 全てを滴下しても終点が得られなかった。そこでビタミン C を含む未知試料溶液 5mL をホールピペットでメスフラスコにとり蒸留水を加えて 100mL にした。その 20mL をホールピペットでコニカルビーカーにとり同様に滴定を行ったところ 21.8mL で終点に達した。なお本実験は全て 25℃で行った。

以下の問いに答えよ。

問1 空欄①から⑤に適切な語句や数値を入れよ。

問2 下線部（イ）の還元型ビタミンCとヨウ素の反応式を示せ。

問3 エチレンの水素原子がヨウ素原子に置き換わった化合物について可能な構造式をすべて示せ。

問4 ヨウ素が2原子、L-チロシンのベンゼン環の水素原子と置換したものはヨウドチロシンといわれ、甲状腺ホルモンの1つであるチロキシンに対して拮抗阻害剤として作用する。ヨウ素が2原子、L-チロシンのベンゼン環の水素原子と置換した化合物の構造式は何種類が可能か。なおL-チロシンの構造式を図2に示す。

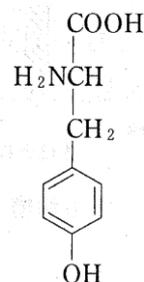


図2 L-チロシンの構造式

問5 ヨウ化カリウム水溶液に塩素ガスを通じるとどのような変化がおこるか、反応式で示せ。

問6 還元型ビタミンCの炭素原子の酸化数で最も大きいものと最も小さいものはいくらか。また還元型ビタミンCの炭素原子の平均酸化数はいくらか。

酸化型ビタミンCの炭素原子の平均酸化数はいくらか。

問7 下線部（ロ）のヨウ素溶液は何色か。

問8 下線部（ハ）で終点と判定される根拠を述べよ。

問9 この実験で滴定に用いたヨウ素溶液のモル濃度を求めよ。

問10 未知試料溶液中の還元型ビタミンC含量を質量パーセント濃度で求めよ。

ただし未知試料溶液の密度は1.06g/mLとして計算せよ。

(2003年 東京医科歯科大)

<NOTE>

◆第4回 電池・電気分解①◆

<重要事項>

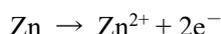
【電池】

化学反応によって生じるエネルギーを、電気エネルギーとして取り出す装置。

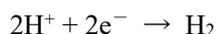
■ボルタ電池■ (+) Cu | H₂SO₄(aq) | Zn(-) (1800年 実用的ではない)

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

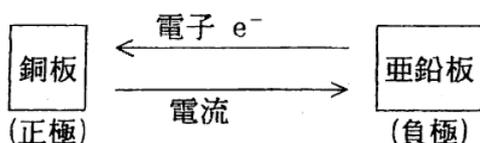
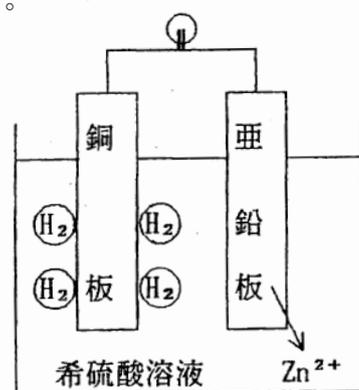
- (1) イオン化傾向は Zn > (H₂) > Cu なので、Zn が Zn²⁺ となって希硫酸中に溶け出す。このとき電子 e⁻ は亜鉛板に残る。(e⁻ は溶液中に溶け出さない。)



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



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



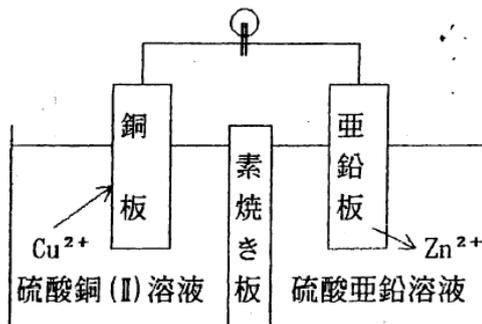
ボルタ電池の反応をまとめると、
 $\text{Zn} + 2\text{H}^{+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$

- (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 H₂ が付着して膜となり、電流が流れにくくなるとともに、H₂ が逆に H⁺ にもどる反応が起こるためである。この現象を電池の分極という。

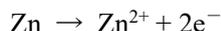
- (5) 電池の分極を防ぐために、希硫酸溶液中に酸化剤(過酸化水素水 H₂O₂ や二クロム酸カリウム K₂Cr₂O₇ など)を加える。そうすると、生成した H₂ が H₂O に酸化され、電流が連続して流れるようになる。このように、分極を防ぐために加える酸化剤を減極剤という。

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

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



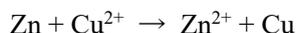
- (1) イオン化傾向により, 亜鉛板からは Zn が溶液中に溶け出す。



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



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



硫酸銅(II)溶液を濃くすると, 長時間電流が流れる。

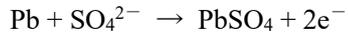
- (4) 素焼き板は微細な孔をもっており, ZnSO₄(aq)と CuSO₄(aq)の拡散による混合を防いでいる。(両液を混合してしまうと, 亜鉛板上でのみの反応になってしまうため。)しかし, ほんの少しのイオンの通過はできるため, 電荷のバランスを保つように, Zn²⁺が CuSO₄aq 側へ, SO₄²⁻が ZnSO₄(aq)側へ移動する。これにより, 外部回路では電子の移動により ZnSO₄(aq)から CuSO₄(aq)の方向へ電流が流れることができる。

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

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

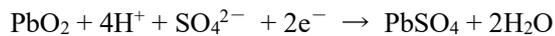
鉛板 Pb(灰色)と二酸化鉛板 PbO₂(褐色)を希硫酸溶液中に浸し、導線でつないだ電池を鉛蓄電池という。

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



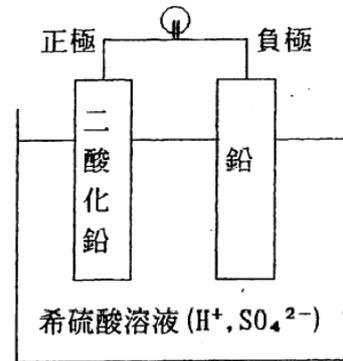
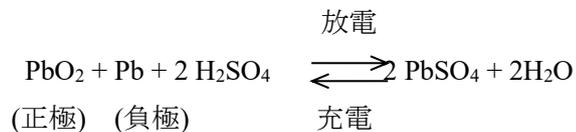
このとき放出した電子は導線を通して二酸化鉛に移動する。

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



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

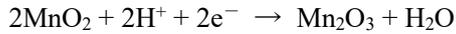
- (4) ボルタ電池や乾電池のように、起電力の回復しない使い捨ての電池を一次電池という。充電により繰り返し使用できる電池を二次電池または蓄電池という。鉛蓄電池は二次電池に分類され、充電可能である。充電のときの反応は、放電のときとは逆の反応になる。このとき、外部電源の正極を鉛蓄電池の正極に、負極を負極に接続する。放電、充電のときの反応をまとめると、



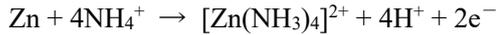
■マンガン乾電池 ■(+) MnO_2 , C | $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ | Zn(-)

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_2 が用いられる。

(1) 正極では MnO_2 が Mn_2O_3 に還元される反応である。

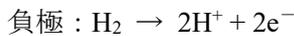
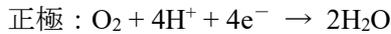


(2) 負極では Zn の単体が Zn^{2+} に酸化される反応であり, 起電力を大きくするために, アンミン錯イオンの生成反応が利用されている。また, 放電によって生じた Zn^{2+} がそのまま電池内部にたまると, $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ が起こり, 起電力が低下するが, アンミン錯イオンの生成により, この反応が起こりにくくなっている。



■酸素・水素燃料電池 (リン酸型) ■(+) O_2 , Pt | $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ | Pt, $\text{H}_2(-)$

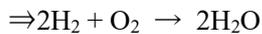
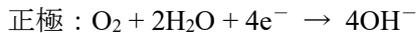
水素の燃焼にともなうエネルギーを電気エネルギーに変換するものである。



※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_2 , Pt | $\text{KOH}(\text{aq})$ | Pt, $\text{H}_2(-)$

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。

【電気分解】

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

■陽極での反応■

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

☆ 陰イオンの安定性が小さく酸化されやすいものほど電子を放出しやすい。

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

昇 龍 の 水 は 遠 州 洋 にあり

(1) 陽極にイオン化傾向がAg以上の金属を用いた場合

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



なお、電解液中の陰イオンが酸化される反応はおこらない。

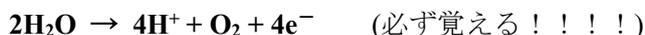
(2) ハロゲン化物イオン(Cl^- , Br^- , I^-)が存在する溶液を電気分解すると、陽極にそれぞれの単体(Cl_2 , Br_2 , I_2)が生成する。

また、溶液中の硝酸イオンや硫酸イオン等は、普通の電気分解では変化しない。

(3) 溶液が強塩基の場合は、下の式の両辺に 4OH^- を足す。



(4) それ以外の場合、水分子が分解し、酸素が発生する。



■陰極での反応■

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

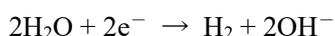
(1) 水素よりイオン化傾向が小さい金属(Ag^+ , Cu^{2+})が析出



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



(3) それ以外の場合、上の式の両辺に 2OH^- を足す。



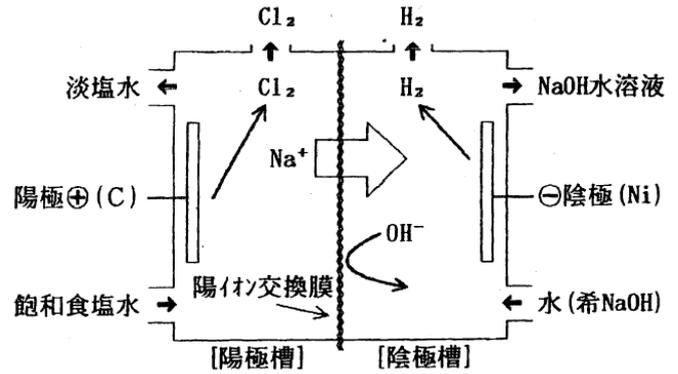
■陽イオン交換膜法■

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

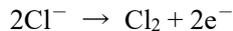
容器を陽イオン交換膜(陽イオンのみ通過できる膜)で区切り、一方に飽和食塩水を入れ、他方に水を入れる(実際には水に少し NaOH を溶かしている)。飽和食塩水を入れた方を陽極とし、水を入れた方を陰極として

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

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



<陽極での変化>



<陰極での変化>



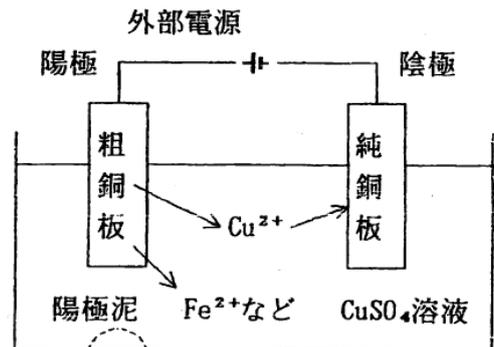
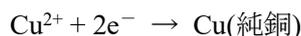
■銅の電解製錬■

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。

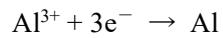
■融解塩電解■

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 Al_2O_3 を融解し、炭素 C 電極を用いて電気分解すると、陰極に析出する。 Al_2O_3 の融点は 2054°C と高いので、氷晶石 Na_3AlF_6 を加えて融点を下げて(凝固点降下)、 977°C 付近で電気分解を行っている。

<陽極での変化>



<陰極での変化>



<予習問題>

【1】次の文章を読んで、設問（1）～（5）に答えよ。

ダニエル電池は、

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

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

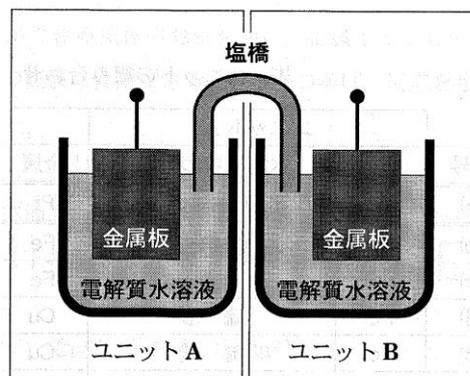


図 ユニットの組み合わせた電池

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

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

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

表 ユニットの組み合わせ

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

(2012 年 名古屋大)

【2】次の文中の空欄□□に適切な語句を入れ、下の各問いに答えよ。

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

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

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

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

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

(b) 放電後の希硫酸の質量パーセント濃度を求めよ。

(摂南大)

【3】水素・酸素燃料電池の模式図を図1に示す。

この燃料電池では、触媒を含有する2枚の多孔質の電極に仕切られた容器に、電解液として水酸化カリウム水溶液が入れている。負極側には水素が、正極側には酸素がそれぞれ一定の割合で供給され、それらの気体は多孔質の電極を通して水酸化カリウム水溶液と接触できる仕組みになっている。

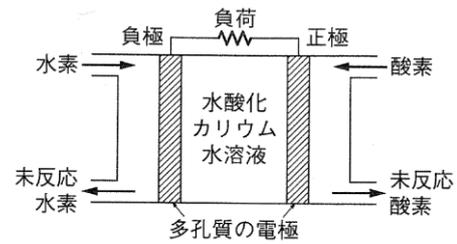
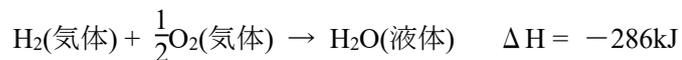


図1 水素・酸素燃料電池の模式図

二つの電極を導線でつないだ場合、水の電気分解と逆の反応が進行する。すなわち、電解液中の水酸化物イオンの移動により、①負極では水素の酸化反応により水が生成し、②正極では酸素の還元反応が起こる。

これら一連の化学反応をまとめると、燃料電池は、水素の燃焼により放出される化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出すことのできる装置であることがわかる。

- (1) 下線部①、②の反応を、電子 e^- を含む反応式で記せ。
- (2) 水素・酸素燃料電池を実際に稼働させたところ、出力（単位時間当たりの電気エネルギー）が 193W で、電圧が 1.00V であった。次の(a)～(c)に有効数字2桁で答えよ。ただし、 $1W = 1V \cdot A = 1J/s$ である。
- (a) 燃料電池を 3.00×10^3 秒稼働させたときに反応した水素の物質質量は何 mol か。
- (b) 水素の燃焼反応を反応エンタルピーを付した反応式で表すと次のようになる。



- (a)の稼働で反応した水素と同じ物質質量の水素を燃焼させると発熱量は何 kJ か。
- (c) (a)の稼働で燃料電池から供給された電気エネルギーは、(b)における水素の燃焼反応による発熱量の何%か。

(2004年 京都大・後期)

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

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

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

したがって, このときの n は エ となる。

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

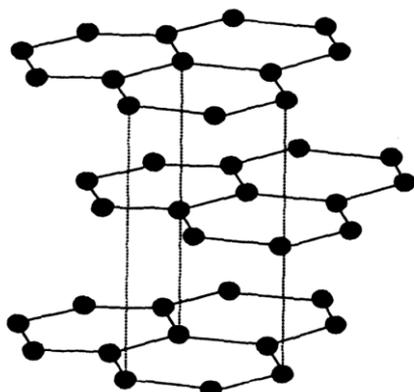


図1

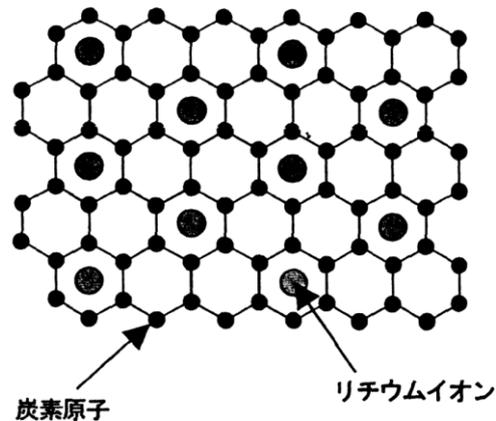


図2

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

であり、また、同様に電極Ⅱの充電反応は、

となる。このとき、リチウム二次電池の負極の質量

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

(3) とにそれぞれ適切な化学式を入れよ。

(4) とにそれぞれ適切な数値を有効数字3けたで入れよ。

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

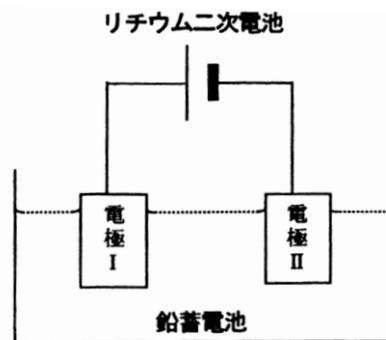


図3

(2006年 京都大)

<演習問題> (5分)

【1】 次の [1], [2] の文を読んで (1), (2) に答えよ。

[1] 電池において、負極または正極を構成する部分を半電池という。金属と金属イオンで構成される三種類の半電池 a, b, c (金属イオンの濃度はすべて等しい)

半電池 a : $\text{Zn}-\text{Zn}^{2+}$ イオン

半電池 b : $\text{Cu}-\text{Cu}^{2+}$ イオン

半電池 c : $\text{Pb}-\text{Pb}^{2+}$ イオン

を組み合わせ、次の三つの電池 I, II, III を作った。

電池 I : 半電池 a - 半電池 b

電池 II : 半電池 b - 半電池 c

電池 III : 半電池 c - 半電池 a

これらの電池の起電力を 25°C で測定したところ、電池 I では半電池 (1) が、電池 II では半電池 (2) が、電池 III では半電池 (3) が、それぞれ負極となり、電池 (4) が最も大きい起電力を示した。一般に、このような電池の両極を導線でつなぐと、(イ){①正, ②負}極では金属が溶出し、反対の極では金属が析出する。

[2] 銅板および亜鉛板を希硫酸に浸して作った電池は、約 1V の起電力を示すが、両極を導線でつなぐと、まもなく電圧が低下し電流が流れにくくなる。これを電池の

(ロ){①腐食②復極, ③分極}という。このとき(ニ){①銅, ②亜鉛}板の表面は、

(ハ){①二酸化硫黄, ②酸素, ③水素}でおおわれるがこの現象は

(ホ){①二クロム酸カリウム, ②亜硫酸ナトリウム, ③硫酸ナトリウム}を加えることによって、抑制することができる。このような作用をする物質を減極剤という。

(1) 文中の (1) ~ (3) に適した半電池を選び、a, b, c で答えよ。また文中の (4) に適した電池を選び、I, II, III で答えよ。

(2) 文中の(イ)~(ホ)については、最も適したものの番号を選び記入せよ。

(1986年 京都大)

<NOTE>

<NOTE>

◆第5回 電池・電気分解②◆

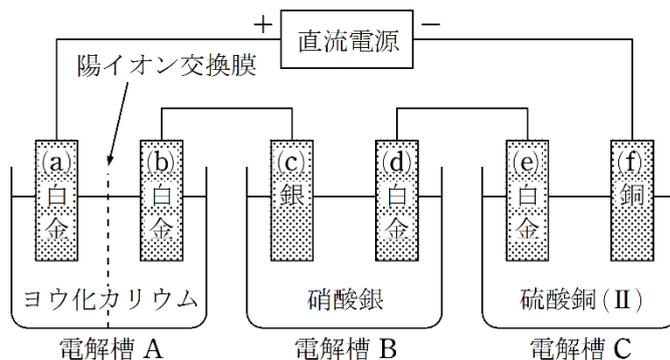
<予習問題>

【1】

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

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

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



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

(2015年 千葉大)

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

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

問1 空欄 ， に適当な語句を記せ。

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

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

(2014年 明治薬科大)

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

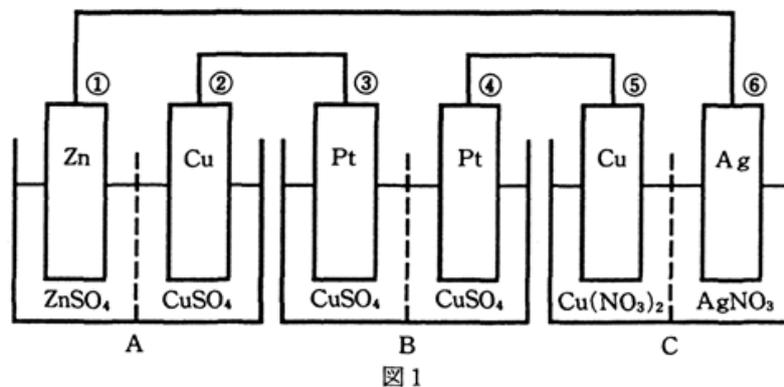
試験管に取った硝酸銀水溶液に銅板を浸し、しばらく放置すると銀が銅板に析出するとともに、溶液の色は **ア** から **イ** になる。このことから、水溶液中では、銅のほうが銀より陽イオンになりやすく、**ウ** されやすいことがわかる

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

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

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

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

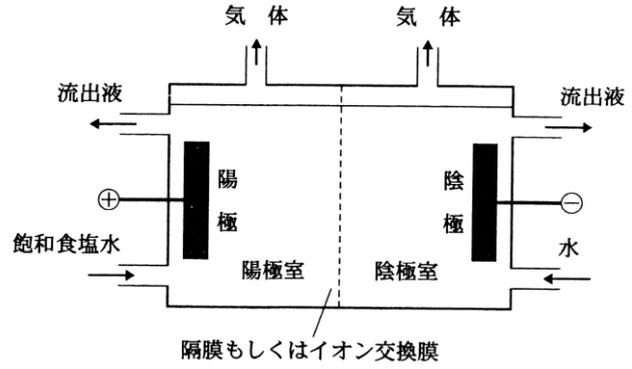


- (1) **ア** ～ **キ** に適切な語句を入れよ。
- (2) 金属板②と③を結ぶ導線に流れる電流の方向は、②→③あるいは③→②のいずれであるかを記せ。
- (3) 金属板①、④および⑥で進行する化学反応をイオン反応式で記せ。
- (4) 気体の発生する金属板の番号を記せ。
- (5) 発生した気体を水の入ったビュレットに捕集し、温度 25°C 、圧力1気圧の下で体積を測定したところ 260cm^3 であった。発生した気体は水に溶解せず、捕集した気体中には水蒸気が飽和しているものと仮定する。
 - (a) 発生した気体は何 mol か。有効数字3けたで答えよ。ただし、温度 25°C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

(1999年 京都大)

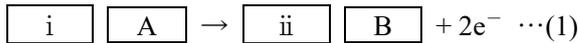
【4】次の文章を読み、問いア～オに答えよ。

水酸化ナトリウム (NaOH) は、工業的には食塩水の電気分解によって製造される。現在は主に、隔膜法やイオン交換膜法が用いられている。これらの方法では、図に示すように、電解槽内部が隔膜もしくはイオン交換膜により、陽極室と陰極室に分けられている。



水酸化ナトリウム製造のための電解槽

陽極室では、次の反応が起こり、

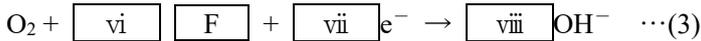


陰極室では、次の反応がおこる。



隔膜法では、陰極室からの流出液に①Na⁺、Cl⁻、OH⁻が含まれるため、純度の高いNaOHを得るために、蒸発濃縮が必要である。一方、イオン交換膜法では、イオン交換膜が \boxed{E} のみを選択的に透過させるため、純度の高いNaOHを得ることができる。

近年、イオン交換膜法の消費電力量削減のために、陰極で酸素を直接還元する方法が開発されている。この電極では次の反応がおこる。



〔問〕

ア：本文中の $\boxed{i} \sim \boxed{viii}$ に適切な数値を、 $\boxed{A} \sim \boxed{F}$ に適切な化学式(イオン式を含む)を入れよ。

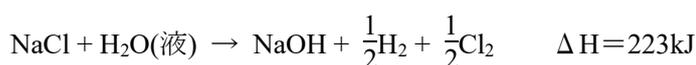
イ：下線部①に関して、陰極室の流出液 1000g を取り出して濃度を測定したところ、NaCl および NaOH の質量パーセント濃度は、それぞれ 17.6%、12.0%であった。NaOH を濃縮するために、取り出した流出液を加熱して水を蒸発させ、25°C で NaOH の飽和水溶液となるようにした。この時、水を何 g 蒸発させたか答えよ。

なお、25°C における NaCl および NaOH の水への溶解度は、水 100g あたりそれぞれ 35.9g、114g である。NaCl および NaOH の溶解度は混合溶液でも変化しないものとし、また析出物はすべて NaCl の無水物とする。

ウ：問イにおいて、濃縮後の NaOH の濃度を質量パーセント濃度で求めよ。

エ：イオン交換膜法により食塩水の電気分解を行っていたところ、イオン交換膜に亀裂が生じ、新たに漂白作用を示す塩が生成した。この塩の物質名と、生成する際の反応式を記せ。

オ：イオン交換膜法における陰極反応として式(3)を用いた場合について、陽極と陰極の反応を組み合わせた全体の反応エンタルピーを付した反応式を記せ。必要であれば、次の熱化学方程式を利用せよ。反応エンタルピーは、いずれも 25°C、1 気圧 (1.013 × 10⁵Pa) における値とする。

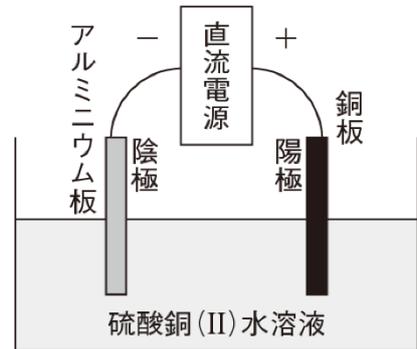


(2011 年 東京大)

<演習問題> (35分)

【1】

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



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

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

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

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

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

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

(2016年 星薬科大)

【2】 次の文を読んで、(1) ~ (7) に答えよ。

イオン交換膜を用いた電気透析(電気分解)法は、海水の淡水化や製塩などに広く利用されている。これは、陽イオン交換膜が陽イオンのみを、陰イオン交換膜が陰イオンのみを透過することを利用している。この方法の原理を理解するために、図1に示す電解槽を用いて、実験A、Bを行った。電解槽は2枚の陽イオン交換膜と1枚の陰イオン交換膜で4室に仕切り、I室に炭素電極(陽極)、IV室に鉄電極(陰極)を装着した。

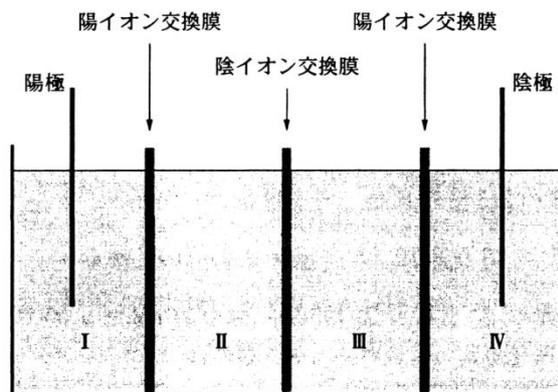


図 1

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

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

I 室 II 室 , II 室 III 室 , III 室 IV 室

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

(2003 年 京都大)

<NOTE>

◆第6回 酸塩基①◆

<重要事項>

■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。」

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。」

○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

強酸	硫酸 H_2SO_4 , 硝酸 HNO_3 , 塩酸 HCl , 臭化水素酸 HBr , ヨウ化水素酸 HI ,	弱酸	酢酸 CH_3COOH , 炭酸 H_2CO_3 , 硫化水素 H_2S , リン酸 H_3PO_4 , フッ化水素酸 HF
強塩基	水酸化ナトリウム $NaOH$, 水酸化カリウム KOH , 水酸化カルシウム $Ca(OH)_2$, 水酸化バリウム $Ba(OH)_2$	弱塩基	アンモニア NH_3

○水の電離平衡

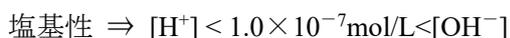
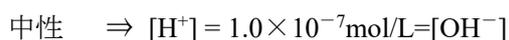
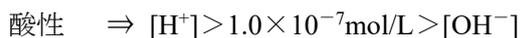
水はわずかに電離して水素イオン H^+ と水酸化物イオン OH^- を生じ、平衡状態になっている。



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

この式はすべての水溶液中で成り立つ。

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

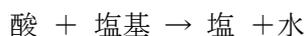


○水素イオン指数

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

■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。

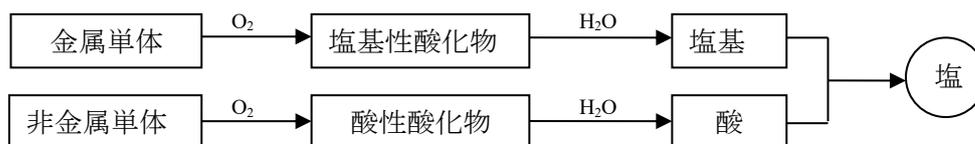
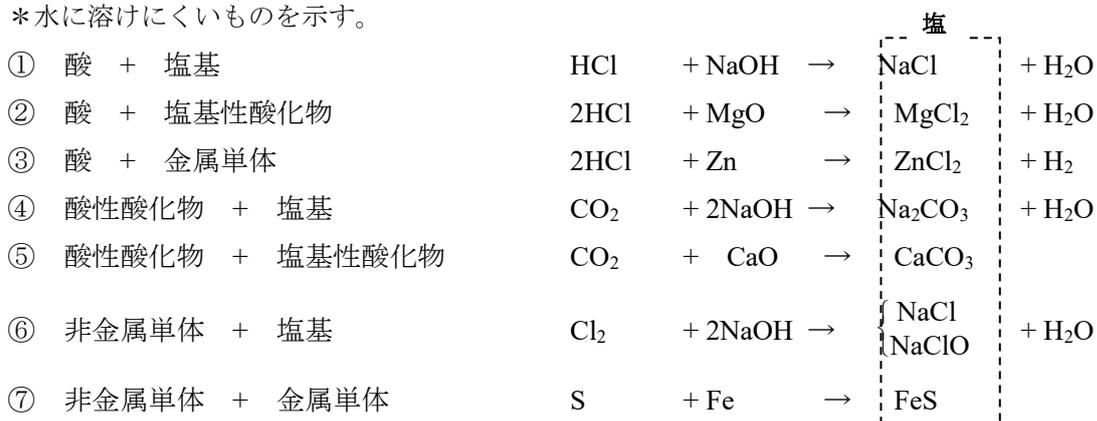
$$\boxed{(\text{酸の価数}) \times (\text{酸の物質質量}) = (\text{塩基の価数}) \times (\text{塩基の物質質量})}$$

■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 ₄ O ₁₀ , CO ₂ , SO ₂ , SO ₃ , SiO ₂ *, Cl ₂ O ₇ , …	Na ₂ O, CaO, BaO, K ₂ O, MgO*, CuO*, Fe ₂ O ₃ *, …	Al ₂ O 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 ₂ 塩化マグネシウム CH ₃ COONa 酢酸ナトリウム Na ₂ CO ₃ 炭酸ナトリウム (NH ₄) ₂ SO ₄ 硫酸アンモニウム	NaHCO ₃ 炭酸水素ナトリウム NaHSO ₄ 硫酸水素ナトリウム NaH ₂ PO ₄ リン酸二水素ナトリウム Na ₂ HPO ₄ リン酸一水素ナトリウム	MgCl(OH) 塩化水酸化マグネシウム Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ 炭酸二水酸化二銅(II)

※形式的な分類法であって、水溶液の液性とは無関係である。

・複塩… 2種類以上の塩が一定の割合で組み合わさった塩

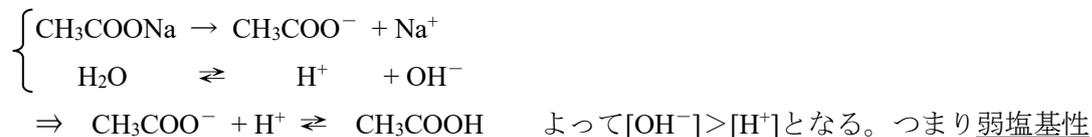
例：ミヨウバン Al・K(SO₄)₂・12H₂O

○正塩の加水分解

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

正塩の液性を考える際には重要となる。

<例1>酢酸ナトリウム CH_3COONa (弱酸+強塩基)

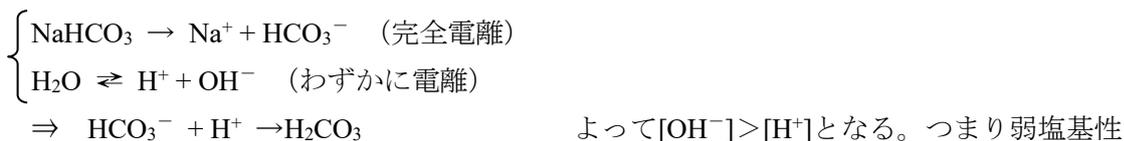


<例2>塩化アンモニウム NH_4Cl (強酸+弱塩基)



○酸性塩の水溶液の液性

<例1>炭酸水素ナトリウム NaHCO_3



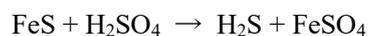
<例2>硫酸水素ナトリウム NaHSO_4



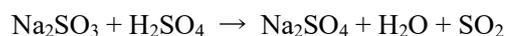
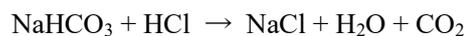
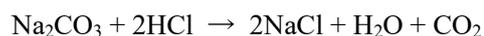
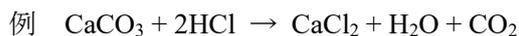
・塩基性塩はほとんど水に溶けない。

■弱酸・弱塩基の遊離■

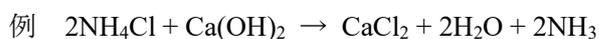
(i)弱酸の塩 + 強酸 \rightarrow 弱酸 + 強酸の塩 …弱酸が遊離



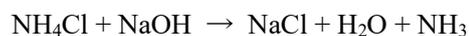
(ii)弱酸の塩 + 強酸 \rightarrow 強酸の塩 + 弱酸の気体 …弱酸の塩が分解, 弱酸の気体が発生



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



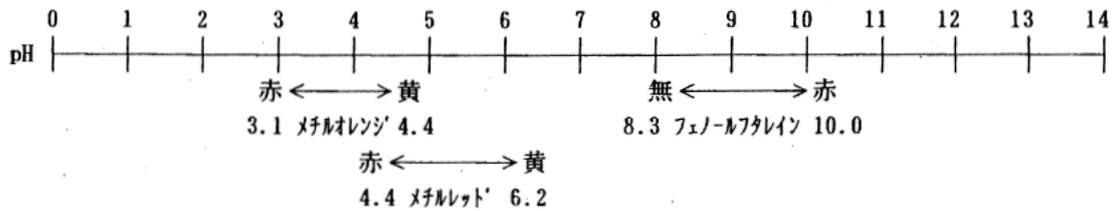
が発生



■中和滴定■

○指示薬

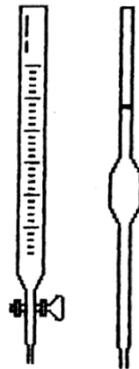
中和滴定に際して中和点を知るために加えられる試薬。指示薬は特定の pH の範囲で、分子構造が変わって変色する（指示薬の変色域という）色素のことである。



○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。



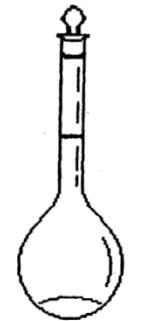
・ホールピペット

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

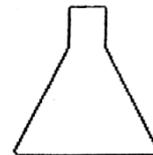
固体や液体を溶かして、正確な濃度の溶液をつくる時に用いる。一定の体積のみしか測定できない。水溶液をつくる時は、あらかじめ蒸留水で洗った後、ぬれたまま使用してもよい。※水を加えて溶かし、正確な体積にするので



・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。

※水を加えてすすめても、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/mL 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)

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

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

(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)

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

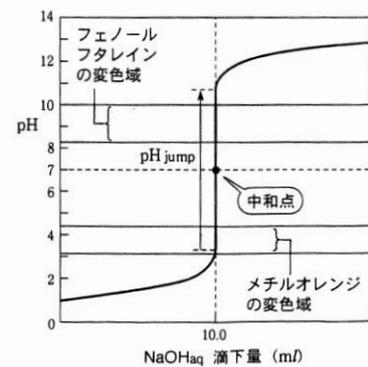
$$= [OH^-] \times \frac{10.1+10}{1000}$$

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

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

適する指示薬：メチルオレンジやフェノールフタレインが使用できるが、

フェノールフタレインがよく利用される。



○ 弱酸+強塩基

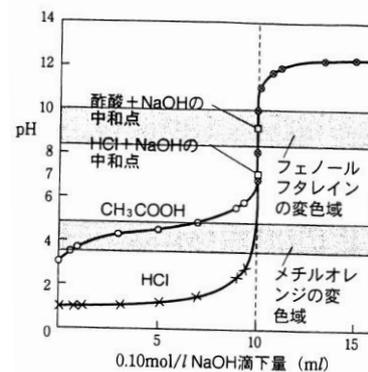
0.10mol/L 酢酸 10.0mL を 0.10mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合

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

中和点では加水分解により弱塩基性を示すので

$\text{pH} \doteq 8 \sim 9$ となる。

適する指示薬：フェノールフタレイン



○ 強酸+弱塩基

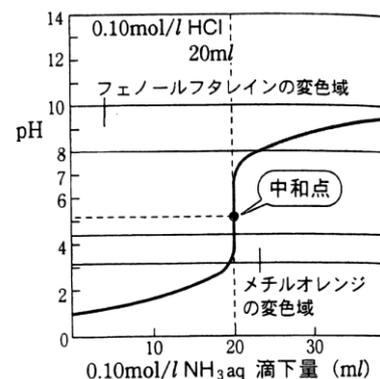
0.10mol/L 塩酸 10.0mL を 0.10mol/L アンモニア水で滴定する場合

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

中和点では加水分解により弱酸性を示すので

$\text{pH} \doteq 5 \sim 6$ となる。

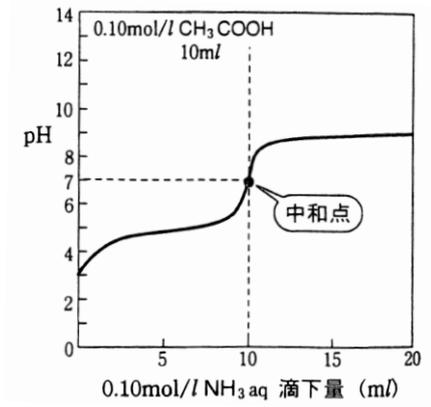
適する指示薬：メチルオレンジ



○ 弱酸+弱塩基

中和点で pHjump はほとんど見られない。

指示薬で中和点を判断するのは難しく，pH 計などを用いる。



■混合塩基の定量■

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

○ワルダー法

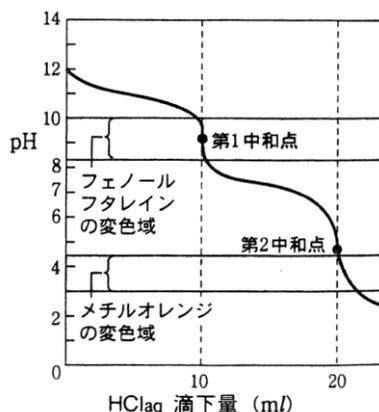
NaOH と Na₂CO₃ の混合水溶液に、フェノールフタレイン溶液を指示薬として加えて、赤色に呈色させ、これを塩酸の標準溶液で滴定していくと、右の図のような滴定曲線が得られる。

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

② $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$

第1 中和点 (pH≒8.5 となり赤色消失)

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



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

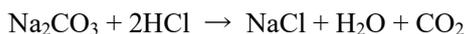
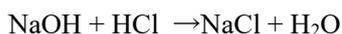
③ $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 第2 中和点(黄⇒赤 H₂CO₃ のため pH≒4)

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

○ウィンクラー法

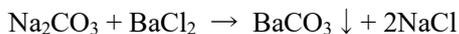
NaOH と Na₂CO₃ の混合水溶液を、2 個の三角フラスコに等分する。

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 Na₂CO₃ 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 BaCl₂ 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 Na₂CO₃ は水に不溶の沈殿 BaCO₃ 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、BaCO₃ 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。

■ 電離平衡と電離定数 ■

○酸の電離定数

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

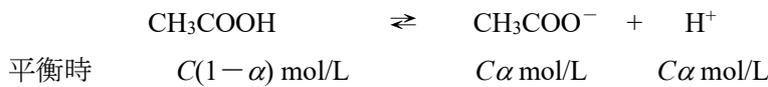
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}_2\text{O}]} \Leftrightarrow K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

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

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

ここで、

C mol/l の酢酸があり、その電離度を α とする。



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

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

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

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

cf. 酸・塩基の強弱は、同一の濃度での電離度の大小で決めることができる。

しかし、電離定数の大小で比較するのが、最も合理的である。

○塩基の電離定数

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

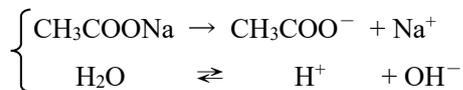
$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b \quad (\text{塩基の電離定数})$$

■正塩の加水分解■

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

正塩の液性を考える際には重要となる。

<例1> 酢酸ナトリウム CH_3COONa (弱酸+強塩基)



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

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

平衡時 $C(1-h)$ 一定 Ch Ch

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

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

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

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

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

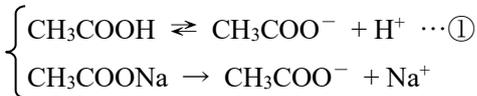
■緩衝溶液■

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

緩衝溶液：弱酸とその塩または弱塩基とその塩の混合水溶液で、一般に、

弱酸性～弱塩基性の範囲で緩衝作用をもっている溶液。

○酢酸とその塩である酢酸ナトリウムの混合水溶液



①の平衡は大きく左に片寄っており、酢酸の電離はかなり抑えられた状態である。

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

(i) 混合溶液に外部から酸を加える。

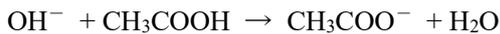
増加した H^+ は、溶液中に多量に存在する CH_3COO^- と反応して CH_3COOH に変化



⇒溶液中の H^+ はそれほど増加しない。

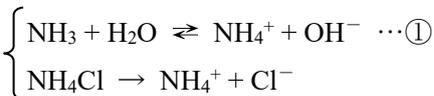
(ii) 混合溶液に外部から塩基を加える。

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



⇒溶液中の H^+ はそれほど減少しない。

○アンモニアとその塩である塩化アンモニウムの混合水溶液



①の平衡は大きく左に片寄っており、酢酸の電離はかなり抑えられた状態である。

(i) 混合溶液に外部から酸を加える。

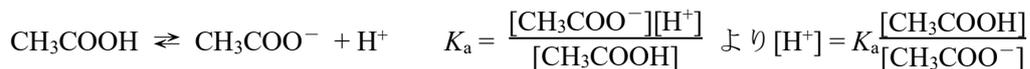


(ii) 混合溶液に外部から塩基を加える。



○緩衝溶液の pH

例えば酢酸と酢酸ナトリウムからなる緩衝溶液の pH を求める。



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

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

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

<予習問題>

【1】 次の実験 A および B に関する記述を読み、各問いに答えよ。

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

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

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

- (1) 実験 A において、用いた濃硫酸のモル濃度はいくらか。有効数字 2 桁で示せ。
- (2) 実験 A において、希硫酸のモル濃度はいくらか。小数点以下 2 桁で示せ。
- (3) 実験 B において、 0.1 mol/L の酢酸の電離度を、pH 試験紙で調べた pH の値から見積もるといくらになるか。小数点以下 2 桁で示せ。
- (4) 実験 B において、中和に要する水酸化ナトリウム水溶液の体積[mL]はいくらか。整数で示せ。
- (5) 実験 B において、中和後の溶液中に存在する分子あるいはイオンの数の大小関係はどのようであるか。次の中から正しいものをすべて選べ。
(ア) $\text{H}^+ = \text{OH}^-$ (イ) $\text{H}^+ < \text{OH}^-$ (ウ) $\text{H}^+ > \text{OH}^-$
(エ) $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{Na}^+$ (オ) $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{Na}^+$ (カ) $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Na}^+$
(キ) $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{Na}^+$ (ク) $\text{OH}^- > \text{Na}^+$

(1997 年 愛知工大)

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

以下の問いア～エに答えよ。ア、エについては計算の過程も記せ。

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

イ：下線(1)の中和滴定の過程で起こる反応の化学反応式を記せ。

ウ：下線(2)の中和滴定の過程で起こる反応の化学反応式を記せ。

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

(1998 年 東京大)

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

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

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

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

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

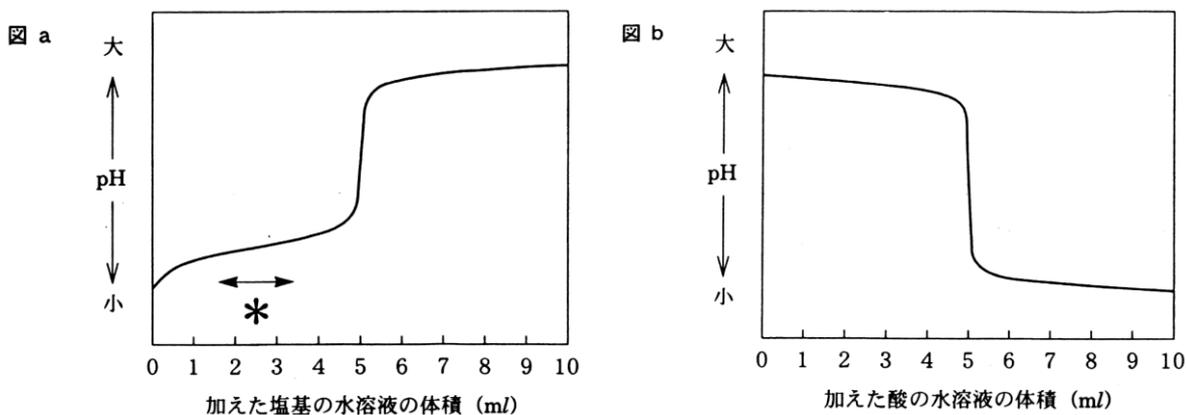
<実験>

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

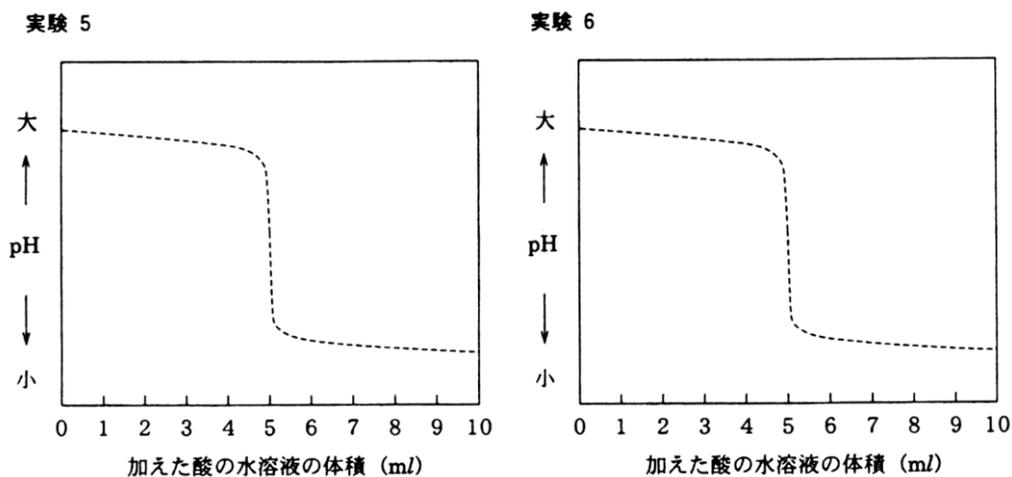
	A 液	B 液
実験 1	塩酸	水酸化ナトリウム水溶液
実験 2	酢酸水溶液	水酸化ナトリウム水溶液
実験 3	塩酸	アンモニア水
実験 4	水酸化ナトリウム水溶液	塩酸
実験 5	水酸化ナトリウム水溶液	酢酸水溶液
実験 6	アンモニア水	塩酸

- (1) 実験2と実験3について、B液を滴下する前の0.10mol/LのA液のpHと、滴下完了後の水溶液のpHを小数点以下1桁まで求めよ。
- (2) 実験1～実験3のうち、滴定曲線がおおよそ図aの形となったものはどれか。その実験の番号を記せ。
- (3) 図aにおいて、*印をつけた領域ではpHの変動が小さい。この領域のpHの範囲として最も適当なものを、次の(ア)～(カ)から一つ選び、その記号を記せ。
- (ア) 1.0–1.9 (イ) 2.0–2.9 (ウ) 3.0–3.9
 (エ) 4.0–4.9 (オ) 5.0–5.9 (カ) 6.0–6.9
- (4) 実験1～実験3のうち、中和点のpHが7より大きいものがある。その実験の番号を記し、その理由を化学反応式を用いて説明せよ。

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



〔解答欄〕



(2002年 大阪大・後期)

【4】

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

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

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

(2014年 近畿大)

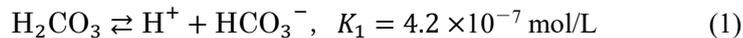
<演習問題> (25分)

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

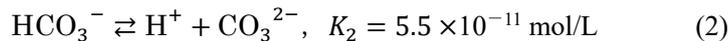
$\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 3 = 0.477$, $\log_{10} 7 = 0.845$ の値を用いよ。

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

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(2002 年 京都大)

<NOTE>

<NOTE>

◆第7回 酸塩基②◆

<予習問題>

【1】純粋な水はわずかに電気を通すが、これは、ごく少量の水分子が電離して、次式のような平衡が保たれているからである。



水中での H^+ 、 OH^- の濃度をそれぞれ $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ と書くと、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の積は温度一定のとき一定値を示す。これを水のイオン積と呼び、 K_w と表す。25℃では $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ であるため、25℃の純粋な水は、 $\text{pH} = 7.0$ である。温度上昇とともに K_w は増大し、50℃では $K_w = 5.47 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ となる。

(1) 50℃の純粋な水の pH を小数点以下第1位まで求め、導出過程も示せ。

ただし、 $\log_{10} 5.47 = 0.74$ とする。

(2) 塩基 A の水溶液では、以下のような電離平衡が成り立っている。



塩基 A の 0.20 mol/L 水溶液の 50℃における pH を小数点以下第1位まで求め、導出過程も示せ。ただし、塩基 A の電離定数 K_b は、

$$50^\circ\text{C} \text{ で } K_b = \frac{[\text{AH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{A}]} = 5.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \text{ である。}$$

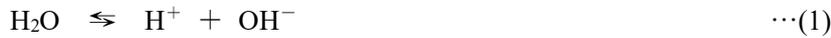
(3) 文章中で H^+ と書かれた水素イオンは、実際は水分子と結合してオキソニウムイオン H_3O^+ を形成する。オキソニウムイオンの電子式を記せ。

(2006年 名古屋大)

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

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

雨水の中の水分子は、次のように電離している。



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

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

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

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

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

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



この反応の平衡定数 K_a (mol/L)は次の式で定義される。

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

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

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

と書ける。したがって、雨水中の H^+ のモル濃度は次の式で表される。

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

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

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

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

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

問1 (2)式の K_w の値は、25℃でいくらになるか答えなさい。

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

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

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

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

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

(2006年 神戸大)

【3】次の文を読んで、(1)～(5)に答えよ。必要があれば、 $\log 2 = 0.301$,
 $\log 3 = 0.477$, $\log 5 = 0.699$, $\log 7 = 0.845$, $\sqrt{2} = 1.414$, $\sqrt{3} = 1.732$, $\sqrt{5} = 2.236$,
 $\sqrt{7} = 2.646$, $\sqrt{10} = 3.162$ の値を用いよ。(2)は有効数字2けたで答えよ。

強酸や強塩基は水溶液中ではほぼ完全に電離しているが、弱酸や弱塩基はわずかしこ電離しない。たとえば酢酸は水溶液中では次のような電離平衡の状態になっている。



希薄水溶液では、酢酸に比べて水は非常に多量にあるので反応(1)に関与する水分子の数は関与しないものに比べて極めて少なく、水の濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ (mol/L)は一定とみなすことができる。このとき、 H_3O^+ を H^+ と書くと(1)式の電離平衡は便宜的に(1')式のように書くことができる。



したがって、平衡状態で溶液中に存在する酢酸の濃度を $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ (mol/L)、酢酸イオンの濃度を $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ (mol/L)、 H^+ イオンの濃度を $[\text{H}^+]$ (mol/L)とすると、反応(1')の平衡に対して次式が成り立つ。

$$K_a = \boxed{\text{ア}} \quad (2)$$

この K_a を酸の電離定数という。酢酸の場合、 25°C で $K_a = 2.8 \times 10^{-5}$ mol/Lである。今、実験室で濃度 1.0mol/L の酢酸水溶液 10mL に水を加え 200mL にした溶液をビーカーに入れ、pH 指示薬を少量加えた。この溶液に、ビュレットから濃度 1.0mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して中和適定を行う場合を考える。なお、以下の計算では pH 指示薬及び水酸化ナトリウム水溶液を滴下したことによる試料溶液の体積変化は無視するものとする。また、溶液の温度は 25°C で一定とする。滴定を行う前の酢酸溶液の pH は $\boxed{\text{(a)}}$ で、酢酸の電離度は $\boxed{\text{(b)}}$ である。ある程度滴定が進むと $[\text{H}^+]$ および $[\text{OH}^-]$ は添加した塩基(水酸化ナトリウム)の濃度より非常に小さくなるので、滴定で加えた水酸化ナトリウムと同じモル数の $\boxed{\text{I}}$ が中和反応によって減少し、同時にこれと同じモル数の $\boxed{\text{II}}$ が増加すると考えることができる。したがって、この試料溶液において、酢酸の総濃度 $C_A (= [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-])$ に対する滴定で加えられた水酸化ナトリウムの総濃度の比を α とすると、このときの試料溶液の pH と α との関係(この関係を示す曲線を滴定曲線という)は、中和点($\alpha = 1$)に達するまでは次式で表すことができ、図 1 に示したようになる。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \boxed{\text{イ}} \quad (3) \quad (\text{ここで } \text{p}K_a = -\log K_a)$$

この式から明らかのように、この滴定領域($\alpha < 1$)では、滴定曲線は酢酸の総濃度 C_A によらず同じ曲線を示すことになる。 $\alpha = 0.5$ では、試料溶液の pH は(4)式で与えられる。

$$\text{pH} = \boxed{\text{ウ}} \quad (4)$$

$\alpha = 0.5$ 付近では、少量の強塩基(または強酸)を加えても pH はあまり変化しない。このように、弱酸を強塩基で部分的に中和した溶液(すなわち弱酸と強塩基とから生じた塩および弱酸を含む溶液)は、 $\boxed{\text{III}}$ 作用をもつ。

中和点($\alpha = 1$)では, 酢酸は全て弱 である酢酸イオンになり, この酢酸イオンの一部が水と反応し, (5)式で示される電離平衡の状態になっている。



この反応の平衡定数 K は(6)式で示される。

$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (6)$$

これは, 酢酸の電離定数 K_a および水のイオン積 $K_w (= 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2)$ と(7)式の関係にある。

$$K = \text{ } \quad (7)$$

また, 中和点($\alpha = 1$)では $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ に比べて非常に小さいと考えることができる。したがって, 酢酸の総濃度 C_A が十分大きいとき, 中和点での試料溶液の pH は(8)式で表すことができる。

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \left(\text{ } + \log C_A \right) \quad (8)$$

これより本試料溶液の中和点($\alpha = 1$)での pH を計算すると, となる。中和点を越える($\alpha > 1$)と, 過剰に加えた水酸化ナトリウムの濃度が OH^- 濃度に対応するので, 溶液の pH は強酸を強塩基で滴定した場合と同じになる。

- (1) 文中の ~ をうめて式を完成せよ。
- (2) 文中の ~ に適切な数値を記入せよ。
- (3) 文中の ~ に適切な語句を記入せよ。
- (4) 下線部の 作用の大きさは, 一定量の強塩基(または強酸)の添加による溶液の pH 変化の大きさから見積もることができる。この pH の変化が小さいほど 作用は大きいといえる。ある濃度以上で酢酸の総濃度を高くしたとき, この 作用の大きさは $\alpha = 0.5$ においてどのように変化するか。以下の 1~3 から正しいと思われるものを 1 つ選び, 番号で答えよ。
 1. 酢酸の総濃度に比例して大きくなる。
 2. 変化しない。
 3. 酢酸の総濃度に反比例して小さくなる。
- (5) 上記のように酢酸溶液を強塩基で中和滴定する場合, 中和点を決定するために最も適切と考えられる指示薬を, その変色域を参考にして, 以下の 1~5 から 1 つ選び, 番号で答えよ。

番号	指示薬	変色域(pH)
1.	メチルオレンジ	3.1~4.4
2.	メチルレッド	4.2~6.3
3.	ブロモチモールブルー	6.0~7.6
4.	フェノールフタレイン	8.3~10.0
5.	アリザリンイエロー	10.2~12.0

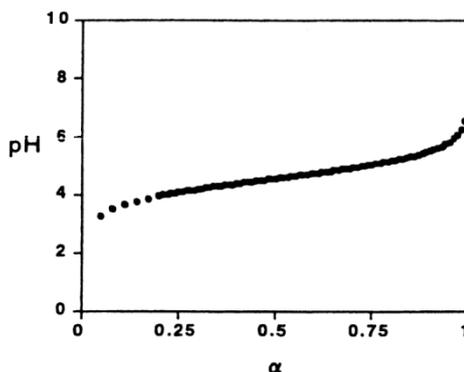


図 1

(2001年 京都大)

<演習問題> (30分)

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

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

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

x を用いて水のイオン積 K_w を表せ。

(2) (1)の関係式を用いて、 x を有効数字2桁で答えよ。

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

(3) 溶液Bの電離定数 K_a を、電離度 α を用いて表せ。

(4) 溶液BのpHを有効数字2桁で答えよ。

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

(2012年 九州工業大・後期)

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

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

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

溶液中では式(B)の電気的中性条件が成り立つ。

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

さらに、②式(C)が成り立つ。

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

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

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

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

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

式(E)より④pHの値を計算することができる。

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

(2004年 大阪大)

<NOTE>

◆第8回 無機イオン分析◆

<予習問題>

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

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

(2003年 大阪大)

【2】 次の I, II の各問いに答えよ。

〔I〕 水溶液 A, B, C, D, E は, 次の (1) ~ (5) の水溶液のいずれかである。
各水溶液を同定するため以下の実験を行った。

(1) 0.1mol/L 塩酸

(2) 0.1mol/L 硫酸

(3) 0.1mol/L 塩化ナトリウム水溶液

(4) 0.1mol/L 塩化亜鉛水溶液

(5) 0.1mol/L 炭酸ナトリウム水溶液

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

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

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

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

以下の問いア~オに答えよ。

〔問〕

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

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

イ 実験 2 で生じた白色沈殿は同じ化合物であった。その化学式を答えよ。

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

エ 実験 4 において, 白色沈殿が溶けた反応の化学反応式を記せ。

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

A	B	C	D	E

〔Ⅱ〕銅化合物に関する次の実験を行った。

〔実験 1〕酸化銅(Ⅱ)に希硫酸を加え、加熱濃縮した後に徐々に冷却したところ、青色の結晶が析出した。

〔実験 2〕実験 1 で得た結晶を取り出して室温で乾燥させ、そのうち 100mg を徐々に加熱しながら質量を測定したところ、図 1 の結果を得た。

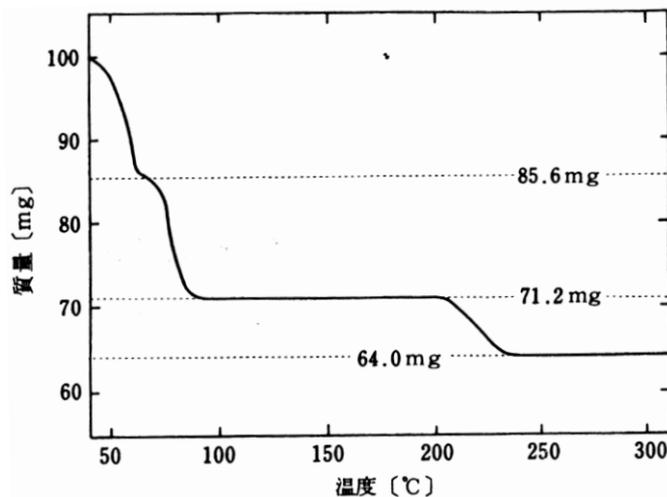


図 1 温度上昇による質量変化

以下の問いカ〜ケに答えよ。

〔問〕

カ 実験 1 で得た結晶の化学式を記せ。

キ 実験 2 において 270°C まで加熱したときに得られる物質の化学式を記せ。

ク 実験 2 において 150°C まで加熱したときに得られる物質の化学式を記せ。また、その理由を 2 行以内で述べよ。

ケ 実験 2 において 50°C から 90°C 付近までの比較的低温で大きな質量変化が起こり、その後 200°C 以上の高温でさらに質量が変化した。このように質量変化が低温域と高温域に明確に分かれた理由を、銅(Ⅱ)錯イオンの配位数と関連づけて、4 行以内で述べよ。

(1999 年 東京大)

【3】次の文を読んで、問1～問3に答えよ。計算に必要であれば、以下の原子量を用いよ。S = 32.1, Fe = 55.8

銅は熱と電気の良導体で、電線材料などに広く用いられている。銅を空气中で赤熱すると黒色の〔 i 〕となり、さらに 1000℃以上で加熱すると〔 ii 〕となる。

〔 i 〕は 性酸化物であるので、希硫酸と次のように反応する。



銅は多くの金属と合金をつくる。そのうち、①垂鉛との合金は黄銅とよばれ、加工性を増すために鉛が、強度を増すために鉄が加えられている。

硫酸銅を水に溶かすと青色の水溶液となり、ついで②アンモニア水を過剰に加えるとその水溶液は深青色を示す。これは、 Cu^{2+} イオンが錯イオンを形成するためである。

さらに③塩酸を少量ずつ滴下すると青白色の沈殿が生じる。また、硫酸銅水溶液に水酸化ナトリウムと酒石酸ナトリウムカリウムの混合水溶液を加えた溶液は、還元糖の検出に用いられ、 液とよばれる。この液が発色するのは〔 ii 〕が生成するからである。

問1 (ア), (イ)に語句, [] (i), (ii)に化学式, (I)に化学反応式それぞれ入れよ。

問2 下線部①に示す鉛と鉄を含む黄銅 10.0g を硝酸に完全に溶解し、 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} イオンを含む酸性水溶液を得た。この溶液を図1に示すように処理して、各イオンを分離した。以下の問いに答えよ。

(1) 沈殿(iii)～沈殿(vi)の化学式を示せ。

(2) 沈殿(v)を空气中、1000℃で加熱し金属の酸化物に変えて、その重さをはかると 0.144g であった。黄銅は、この金属元素を 重量%含有している。(ウ)に数値を有効数字2桁で入れよ。

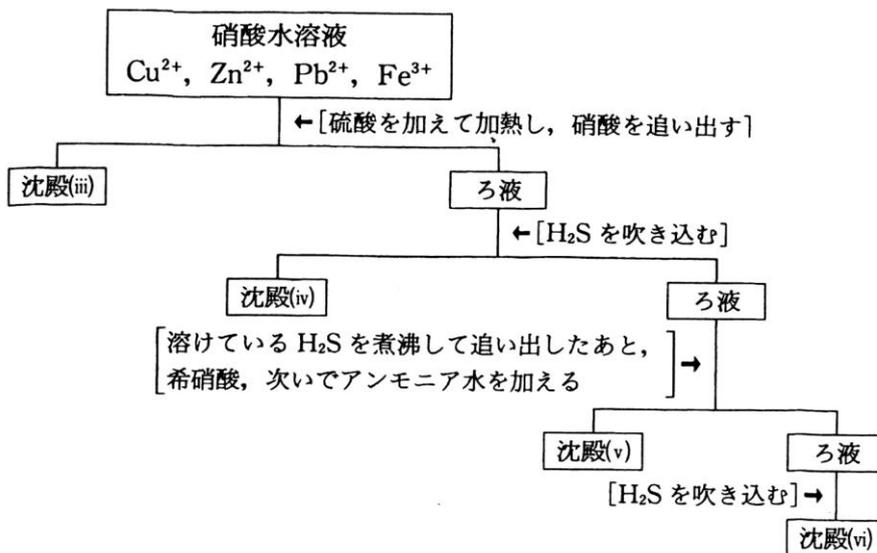


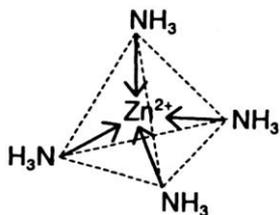
図 1

問3 下線部②, ③について次の問いに答えよ。

(1) 下線部②の水溶液を加熱すると, 錯イオン中の配位子の半数が水分子と置き換わった錯イオンが生成する。その幾何異性体の構造を記入例にならってすべて記せ。

(2) 下線部③の化学反応をイオン反応式で示せ。

構造の記入例：



(1998年 京都大)

<演習問題> (20分)

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

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

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

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

溶液 1, 2 の性質を調べたところ、以下のことがわかった。

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

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

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

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

問 4 下線部(b), (c)の反応を化学反応式で表せ。

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

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

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

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

(2017年 神戸大)

<NOTE>

◆第9回 無機化学工業◆

<予習問題>

【1】次の文(A)～(C)を読んで、(1)～(6)に答えよ。

(A) 図1は鉄の製錬に用いられる溶鉱炉の模式図である。

溶鉱炉は上部から下部に向かって温度が高くなる構造になっており、図中のI～IIIの3つの温度域で起こる反応によって原料の鉄鉱石（酸化鉄）から金属鉄が生成する。

Fe_2O_3 を主成分とする赤鉄鉱などの鉄鉱石をコークス（炭素）と石灰石とともに上部から炉に入れる。炉の

下部から熱い空気を送り込むとコークスが燃焼し2000℃の高温に加熱され、アが発生する。

炉の上部から供給された Fe_2O_3 は下から上昇してくる熱いアと接触し、温度域Iで、

①

の反応によりイに還元される。次にイは温度域IIでさらに還元されウになる。鉄への最終的な還元は温度域IIIで進行する。I～IIIの温度域でアは酸化されエになる。鉄の生成過程全体を通して十分なアの供給を確保しているのは、

②

の反応である。石灰石は900℃ぐらいのところ分解して、生石灰になり、炉の最も熱い部分で鉄鉱石に含まれる SiO_2 などをカルシウムの化合物にして、鉄と分離する働きをしている。分離した鉄は最も高密度の層を形成して炉の底にたまる。これを引き出し、凝固させた鉄は炭素含有量が高く、硫黄、リンなどを含みaと呼ばれる。

(B) 金属鉄(Fe)はオを発生しながら希硫酸に溶けて、b価のイオンを含む水溶液ができる。この水溶液を2つの試験管に分け、一方にヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムカの水溶液を加えると③の沈殿が生じる。また、もう一方の試験管の水溶液に過酸化水素を加えるとFeはc価にdされ、水溶液の色は④から⑤になる。この水溶液にチオシアン酸カリウム水溶液を加えると⑥になる。

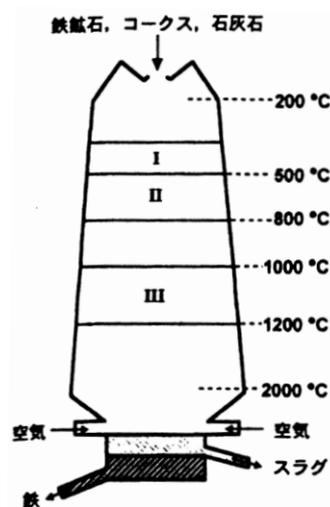


図 1

(C) 上記(B)の下線部に関して、A君は鉄球を希硫酸に入れたときのガスの発生速度は鉄球の質量に依存するという仮説を立てて次のような実験を行うこととした。図2のような装置を用い、鉄球を入れて試験管にゴム栓をしてからの時間を横軸に、メスシリンダーに捕集したガスを縦軸にとり、実験初期のグラフの直線部分の傾きよりガスの発生速度を求めることとした。なお、この実験中の温度や気圧は一定に保たれ、また水温や試験管中の溶液の温度は一定に保たれるように工夫がなされている。

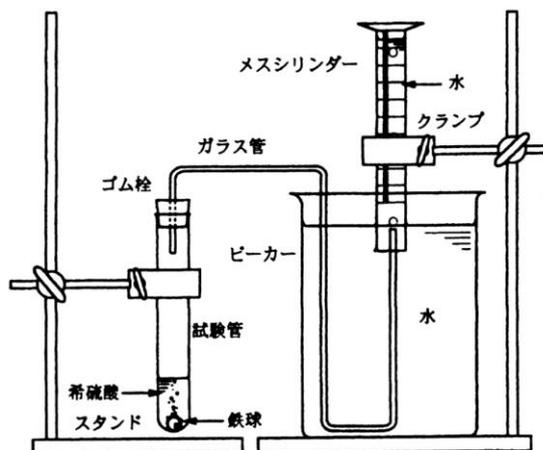


図 2

- (1) 文中の ～ に適切な化学式を記入せよ。なお、 にはヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの化学式を記入すること。
- (2) 文中の , に適切な語句を、また , に適切な数字を記入せよ。
- (3) 文中の , に適切な反応式を記入せよ。
- (4) 文中の ～ に以下から適切な色を1つずつ選び、記入せよ。
黄褐色、赤色、暗紫色、淡緑色、深緑色、白色、濃青色、無色
- (5) A君は実験を始める前に先生に相談したところ、図2のようにメスシリンダーを固定した状態で測定されたガス体積をそのまま、時間に対してプロットしたのでは、ガスの発生速度は正確には測れないといわれた。同じ器具を用いてガスの発生速度を正確に測るにはどのようにすればよいかを30字程度で記述せよ。
- (6) A君は上記(C)で記された仮説を検証するために、図2のような装置を組み立て、重量2g程度の同じ大きさの鉄球1個、2個、3個を試験管に入れ、希硫酸に完全に浸し、それぞれの場合でのガスの発生速度を測定することとした。しかしながら、先生から、ガスの発生速度が入れた鉄球の個数に比例することを確認したとしても、この実験だけでは、ガスの発生速度が鉄球の質量に比例すると結論できないと指摘された。その理由を1つだけ30字程度で記述せよ。

(2001年 京大)

【2】次の文を読んで、(1)～(4)に答えよ。ただし、気体はすべて理想気体とする。

アンモニアは、工業的には、窒素と水素から直接合成されるが、実験室では、塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を加熱し、次の化学反応により合成される。

I

硝酸は、工業的には、アンモニアの空気酸化によってつくられる。白金を触媒とし、約 800°C でアンモニアを過剰の空気と反応させて、一酸化窒素をつくる。これを空气中でさらに酸化して二酸化窒素に変え、熱水と反応させて硝酸にする。これはオストワルト法と呼ばれている硝酸の製造法である。アンモニアから硝酸ができるまでを 1 つの化学反応式で表せば次のようになる。

II

ここで、窒素原子の酸化数はアンモニアでは \boxed{a} 、硝酸では \boxed{b} であり、窒素原子が酸化されていることがわかる。

いま、10mol のアンモニアを空気と混合して 800°C の白金触媒層に通す。この場合、混合する空気量を調節して、酸素が(II)の化学反応式の量的関係よりも物質質量で 20% だけ過剰になるようにする。白金触媒層でアンモニアの物質質量の 80% が反応して一酸化窒素と水だけが生じる場合、触媒層出口のガスは、アンモニア \boxed{c} mol、窒素 \boxed{d} mol、酸素 \boxed{e} mol、一酸化窒素 \boxed{f} mol、水 \boxed{g} mol を含む。

(1) \boxed{I} 、 \boxed{II} に、記入例にならって化学反応式を記入せよ。

化学反応式の記入例： $S + O_2 \rightarrow SO_2$

(2) \boxed{a} ～ \boxed{g} に適切な数値を入れよ。ただし、空気は物質質量で窒素 80%、酸素 20% からなるとする。

(3) 二酸化窒素の中には、下記の化学反応によって生じた四酸化二窒素 (N_2O_4) がまじっている。(i)、(ii)に答えよ。ただし、気体定数は $0.082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。



(i) いま、4.6g の二酸化窒素を 1.0L の容器に入れて 27°C に保ち、平衡状態にしたところ、容器内の圧力が 1.5atm になった。このとき、四酸化二窒素は何 mol 生じているか。有効数字 2 けたで答えよ。

(ii) 次に、温度を上げて 75°C で平衡状態にしたところ、容器内の圧力が 2.2atm になり、四酸化二窒素の濃度が減少した。この反応は吸熱反応か発熱反応か。

(1997 年 京都大)

【3】(A)～(C)の文章を読んで、(1)～(6)に答えよ。

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



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



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

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



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

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

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

(1) ～ に適切な語句または数字を入れよ。

(2) 下に示す色から適切なものを選び、(X) ～ (Z) に入れよ。

赤 桃 深青 深緑 褐 銀 白 黒

(3) ～ に適切な化学式を入れよ。

(4) ～ に、記入例にならって適切な反応式を入れよ。



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

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

(1996年 京都大)

<演習問題> (35分)

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

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

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

反応Ⅰ：(a)石灰石を熱分解して酸化カルシウムと二酸化炭素を得る。

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

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

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

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

問1 下線部(a)について、次の(1)～(3)に答えよ。

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

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

問3 下線部(c)について、次の(1)～(3)に答えよ。

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

問4 ソルベール法について、次の(1)～(4)に答えよ。

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

(2015 年 静岡大)

【2】 次の〔I〕, 〔II〕の各設問に答えよ。

〔I〕 海水には種々のイオンが溶存している。海水中の主なイオンとその量を表に示す。

表 海水中の主な溶存イオン ($10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$)

イオン	溶存量	イオン	溶存量
Na^+	460	Cl^-	535
K^+	10.0	Br^-	0.9
Mg^{2+}	52.3	SO_4^{2-}	27.6
Ca^{2+}	10.0	HCO_3^-	2.3

海水を加熱し蒸発濃縮していくと、

- 1) まず少量の炭酸カルシウムが生成した。
- 2) これをさらに濃縮していくと、ある化合物の二水和物 $\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が析出した。

さらに濃縮を続け、液量が最初の十分の一ぐらいになると、塩化ナトリウムの結晶が析出した。熱いまま、この塩化ナトリウムの結晶をろ過して除き、3)ろ液を冷却したが、塩化ナトリウムの結晶はほとんど析出しなかった。4)海水に塩素を通じてから、海水の十分の一程度の体積の四塩化炭素を加え、よく振ってから静置すると、物質 B が抽出され、四塩化炭素層は褐色をおびた。

〔問〕

- ア 1)で炭酸カルシウムが生成するのはなぜか。化学反応式を書き理由を述べよ。
- イ 2)で生成した A は何か化学式で示せ。
- ウ 3)の操作で塩化ナトリウムの結晶がほとんど析出しなかった理由を述べよ。
- エ 塩化ナトリウムの飽和水溶液から、塩化ナトリウムの結晶を析出させるには、次のどの気体を吹きこむのが最も良いか。吹きこむ気体を化学式で示し、その理由を述べよ。
- (1) 塩化水素 (2) アンモニア (3) 二酸化炭素 (4) 酸素 (5) 窒素
- オ 4)の操作で褐色になったのは何が生成し抽出されたためか。

- (1) B は何か物質名で示せ。
- (2) B の生成する理由を化学反応式を書いて示せ。

〔II〕 アンモニアを吸収させた塩化ナトリウムの飽和水溶液中に二酸化炭素を吹きこむと、沈殿 P が生じる。P を分離し、加熱すると炭酸ナトリウムが得られる。

〔問〕

- カ 沈殿 P は何か。化学式で示せ。
- キ 沈殿 P を生成させるとき、二酸化炭素を一定の速度で吹きこむ。このとき大きな気泡で吹きこむよりも小さな気泡を吹きこむ方が沈殿 P の生成速度は大きい。その理由を述べよ。
- ク 全ての反応が完全に進むものとして、水 200g, 塩化ナトリウム 70g, アンモニア 30g, 二酸化炭素 40g の原料から得られる炭酸ナトリウムの最大質量を求めよ。答えは有効数字 2 桁で求めよ。

(1990年 東京大)

<NOTE>

<NOTE>

◆第 10 回 気体の性質①◆

<重要事項>

■理想気体と実在気体■

○実在気体…実際に存在する気体（実在気体）には気体の状態方程式はあてはまらない。

・実在気体の性質

- ① 分子間に分子間力が働く。→低温や高圧にすると、分子間力により凝縮や凝固が起こる。
- ② 分子自身に大きさがある。→気体の体積 V の中で、自由に運動できる空間が小さくなる。

○理想気体…気体の状態方程式のあてはまる気体を理想気体という。

・理想気体の性質

- ① 分子間力が無い。→温度を下げても分子の熱運動を小さくしても、凝縮や凝固しない。
- ② 分子自身の体積が 0。→圧力を高くするほど体積は限りなく 0 に近づく。

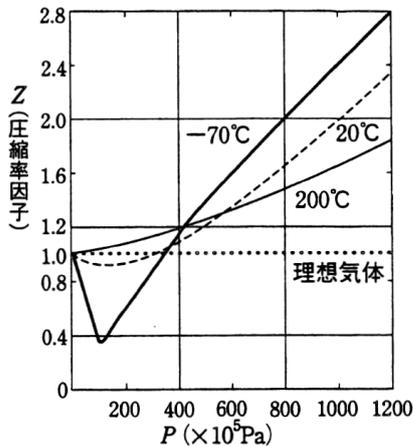
※ただし、質量はもつ

○実在気体と理想気体のずれ

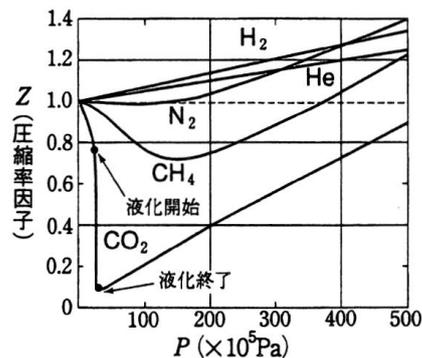
- ① 高温→分子の熱運動が活発→分子間力の影響が少ない
- ② 低压→分子自身の体積の総和 \ll 容器の体積→分子自身の体積を無視できる。

$$\text{圧縮率因子 } Z = \frac{PV}{RT}$$

※1mol の理想気体では圧縮率因子は常に 1 となる。



窒素の Z-P 曲線



各種気体の Z-P 曲線 (0°C)

同じ気体でも高温の方が理想気体に近い。

また、高圧にすると理想気体からずれてくる。

① $Z < 1$ のとき → 体積が理想気体より小さくなっている。

→ 分子間力の影響 > 分子体積の影響

② $Z > 1$ のとき → 体積が理想気体より大きくなっている。

→ 分子体積の影響 > 分子間力の影響（自身の体積が無視できなくなり、理想気体のように体積が圧縮できないと考えられる。）

分子間力の大きな CO_2 は理想気体からずれる。

■ファンデルワールスの式■ (発展)

- ① 気体分子が有限の体積をもつ ② 気体分子間に分子間力が働く

この2点の効果を補正することにより、実在気体にも成り立つ状態方程式を考える。

いま、温度 T [K] で、物質量 n [mol]、圧力を P' [Pa]、体積を V' [L] の実在気体があり、この P' 、 V' を理想気体の圧力、体積に補正した値を P [Pa]、 V [L] とする。

- ① 分子体積の影響の補正

実在気体においては、1mol あたりの分子の占める体積を b とすると、この分だけ気体の占める空間は大きくなる。よって、実在気体では自身の体積分だけ動き回ることのできる空間が狭くなっており、この分だけ衝突回数が多くなるので、器壁に対する圧力は増す。圧力一定の条件ならば、実在気体の体積は、自身の体積分だけ大きくならなければならない。すなわち、気体の体積とは、分子が自由に動き回れる空間にほかならない。よって、理想気体 n [mol] の占める体積 V は、実在気体の体積 V' から自身の占める体積分 nb を引いたものとなる。

$$\therefore V = V' - nb \quad \dots \textcircled{1}$$

- ② 分子体積の影響の補正

気体の圧力とは、分子が容器に衝突するとき器壁に及ぼす圧力のことで、この衝突の勢いは分子間力により弱められる。したがって、実際に測定された実在気体の圧力 P' に分子間力による減少分を加えると、理想気体の圧力 P に補正することができる。

この分子間力の大きさは、1個の分子 a を固定して考えるとよい。この分子 a は、それを取り巻く他の分子 b から引力を受けるので、この1個の分子 a に作用する引力は、 a 以外の他の分子 b の濃度 (n/V') に比例する。

一方、以上のことは、 a 1分子だけでなく、 a 以外の他の分子 b も器壁に衝突するので、その数は b の濃度 (n/V') にも比例する。気体全体について考える場合、分子間力による圧力の減少分は、気体分子の濃度の2乗 (n/V')² に比例することになる。

いま、 a をそれぞれの気体に固有の分子間力に関する比例定数とすると、 $a \times (n/V')^2$ が分子間力による圧力の減少分となる。よって、実在気体の圧力 P' に上記の補正分を加えたものが、理想気体の圧力 P となる。

$$\therefore P = \left(P' + \frac{an^2}{V'^2} \right) \dots \textcircled{2}$$

- ①、②を理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に代入すると、次の方程式が得られる。

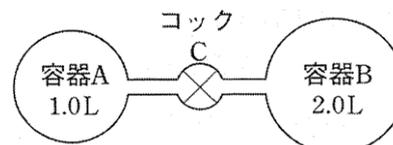
$$\boxed{\text{ファンデルワールスの状態方程式} \left(P' + \frac{an^2}{V'^2} \right) (V' - nb) = nRT}$$

a が大きいほど分子間力の影響が強く、 b が大きいほど分子体積の影響が大きいと考えてよい。

<予習問題>

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

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



いま、コックを閉じた状態で A にエタン 1.8 g, B に酸素 8.0 g を入れ、ともに 27°C に保った。このとき、A 内の圧力は [ア] Pa であった。次に、A, B を 27°C に保ったままコック C を開け、両気体を混合した。やがて気体は同一組成となり、エタンの分圧は [イ] Pa を示した。

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

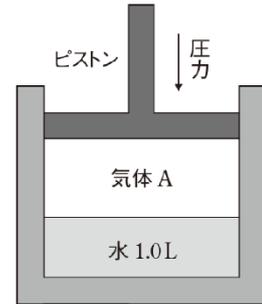
続いて C を開けたまま、A の温度を 227°C に上げ、A, B を同一の温度にした。十分時間が経過した後、混合気体中のエタンを完全燃焼させた。燃焼後、 227°C で A, B 内の物質はすべて気体であった。このとき、A, B 内の全圧は [オ] Pa である。

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

(上智大)

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

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



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

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

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

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

(1) (ア) にあてはまる最も適切な選択肢を1つ選べ。

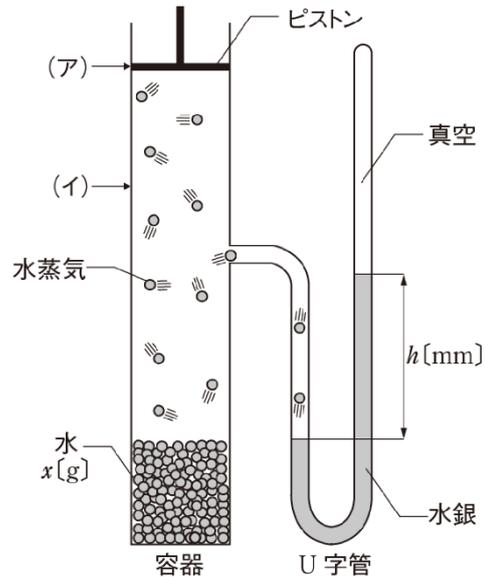
- ① ボイル ② ラウール ③ ヘス ④ ヘンリー
 ⑤ ドルトン ⑥ ファラデー ⑦ シャルル ⑧ アボガドロ

(2) (イ) から (オ) にあてはまる数値を有効数字2桁で答えよ。

(2016年 東京理科大)

【3】 次の各問いに答えよ。

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



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

実験条件

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

- ① 増える ② 減る ③ 変わらない

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

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

- ① 0 ② 24 ③ 32 ④ 240 ⑤ 320

(2016年 福岡大)

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

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

1) 反応容器：

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

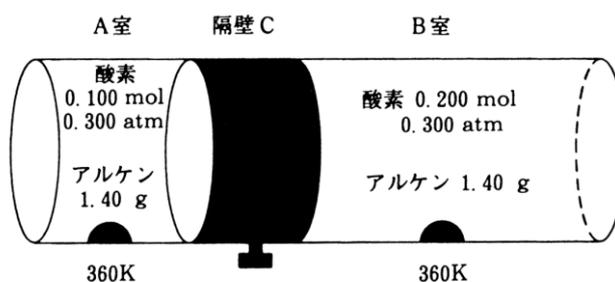


図 燃焼前の反応容器

2) 反応物質と条件：

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

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

実験：

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

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

(2000年 大阪大)

<演習問題> (20分)

【1】ある固体の触媒を用い、メタンを空気中で酸化させた場合、メタンと酸素の反応によって一酸化炭素と水が生成する。さらに反応を続けていくと、生成した一酸化炭素の濃度が高くなっていくため、一酸化炭素と酸素との反応で、二酸化炭素が生成する。

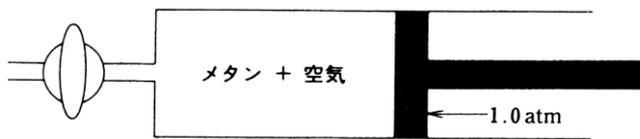
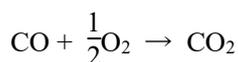
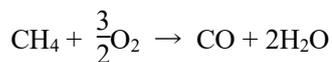


図 1

このように、いったん生成した一次生成物が、反応の進行に伴って二次元的に反応し、別の生成物に変化するような反応は、逐次反応と呼ばれている。

ピストン付きシリンダー容器にこの触媒を入れ、さらに、反応によって生成した水のみを完全に吸着する能力を持った吸着剤も入れておく。そして、図1に示すように、メタンと空気が均一に混合されている気体を、体積が 5.0L になるまで入れて、コックを閉じた。原料のメタンおよび空気は乾燥されており、メタンと空気の体積比は 1 : 49 である。気体の注入時、および反応時におけるシリンダー内の温度は 700K、圧力は 1.0atm に保たれている。空気の組成（体積割合）を、窒素 80%、酸素 20%として、以下の問いア～オに答えよ。ただし、触媒、吸着剤、吸着された水の体積、および気体の注入に要する時間は無視してよく、反応に伴う温度上昇はないものとする。また、生成した水は吸着剤によって瞬時にかつ完全に吸着されるため、このシリンダー内では上記の二つの反応以外はおこらないものとする。

なお、気体はすべて理想気体とし、気体定数は $0.082\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。また、結果だけではなく、途中の計算や考え方も記し、有効数字 2 桁で解答せよ。

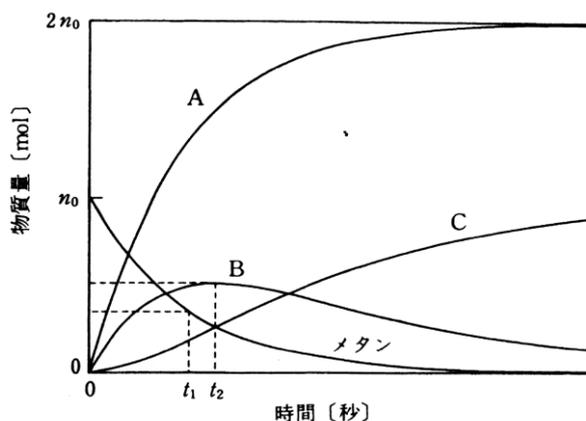


図 2

〔問〕

- ア 反応開始時にシリンダー内に存在するメタンの物質量を求めよ。
 イ アで求めたメタンの物質量を n_0 [mol] とする。図 2 は、シリンダー内のいくつかの化合物について、その物質量の時間変化を表したものである。図中の A, B, C はそれぞれどの化合物に対応すると考えられるか。化合物の分子式で答えよ。

ウ 反応を開始してから時間 t_1 [秒]後に、メタンの物質量は $\frac{n_0}{3}$ [mol]になった。

反応を開始してから t_1 [秒] 間に生成し吸着された水の質量は何 mg か。

エ 反応を開始してから t_2 [秒] 後に、B の物質量は $\frac{n_0}{2}$ [mol]になり、メタンと C の

物質量は等しくなった。 t_2 [秒] 後にシリンダー内に存在する酸素の分圧を求めよ。

オ さらに時間を経過させ、反応が完結したところで、容器の温度を 300K まで下げた。

この時のシリンダー内の気体の体積を求めよ。

(1998 年 東京大)

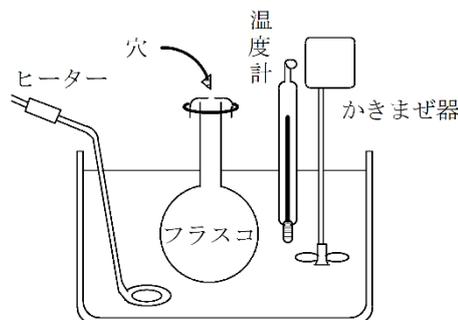
<NOTE>

◆第 11 回 気体の性質②◆

<予習問題>

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

- (a) 乾燥した丸底フラスコの口を小さなアルミはくで閉じ、これを輪ゴムで止めた。アルミはくの中央に針で小さな穴をあけ、全体の質量を測ったら 128.43 g であった。
- (b) 次に、このフラスコに四塩化炭素を約 4 g 入れ、ただちに、もとのアルミはくと輪ゴムで閉じた。
- (c) (b)のフラスコを 87°C に保たれた恒温槽に深く入れ、フラスコの底の液体が全部気化するのを待った。このとき、大気圧を測ったら $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。
- (d) (c)のフラスコを恒温槽から取り出し、まわりの水滴をよく拭いて、放冷した。
- (e) 放冷後、アルミはくと輪ゴムをつけたまま(d)のフラスコの質量を測ったら 129.71 g であった。
- (f) (e)のフラスコから輪ゴムとアルミはくを取りはずし、内部の四塩化炭素を蒸発させてから、フラスコを水で満たした。この水をメスシリンダーに移し、フラスコの容積を測ったら 0.249 L であった。
- (1) (c)の過程で、アルミはくの穴から吹き出るものは何と何か。
- (2) (d)で恒温槽から取り出すとき、フラスコの内部が四塩化炭素の気体で満たされていたと仮定し、さらにそれが理想気体であるとして、内部に残っていた四塩化炭素の物質量はいくらか。
- (3) 上記の実験から四塩化炭素の分子量はいくらと計算されるか。
- (4) (d)で恒温槽から取り出すとき、フラスコの中が四塩化炭素の気体でほぼ満たされていたと考えてよい理由を書け。
- (5) フラスコを恒温槽から取り出してから、ひょう量するまでの間に、内部に残った四塩化炭素が逃げていって困る。そのようなことはあまりないだろうと考えられるがそれはなぜか。
- (6) (e)で、質量を測る前に、放冷するのはなぜか。



(1994年 学習院大)

【2】次の文章を読んで、問1～5に答えなさい。

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

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

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

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

$$V_r = \boxed{\text{ア}}$$

と表すことができる。

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

$$P_r = \boxed{\text{イ}}$$

と表すことができる。

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

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

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

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

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

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

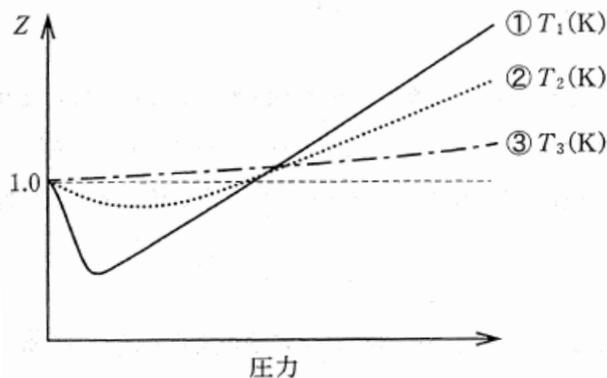


図1

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

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

問2 空欄 ~ にあてはまる最も適切な語句または式を記入しなさい。

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

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

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

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

(2013年 神戸大)

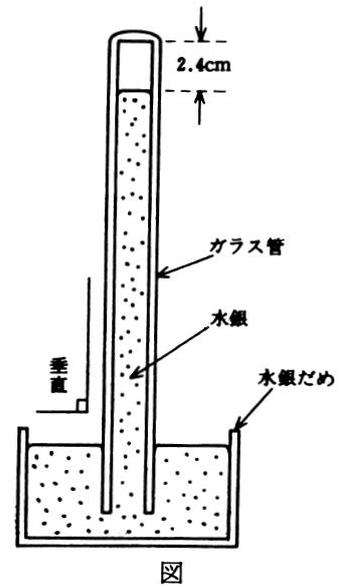
【3】次の文章を読んで、問1~3に答えよ。ただし温度は 27°C で一定とし、エタノール蒸気を理想気体とせよ。また 27°C のエタノールの飽和蒸気圧を 66 mmHg とせよ。

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

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

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

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



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

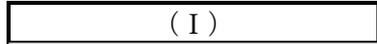
(1995年 神戸大)

<演習問題> (25分)

【1】次の文(A), (B)を読んで, 問1~問4に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。気体は理想気体とし, 気体定数は $0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ を用いよ。

問2, 問4の答えおよび問3の答えにあらわれる数値は有効数字3けたで記せ。

(A) 一般に, プロパンガスを O_2 ガスで完全に燃焼させると, 次式の反応が進行する。



反応によって, H_2O が生成するが, 密閉容器内では H_2O 分子の $\boxed{\text{ア}}$ と分子間力の大小関係にしたがって H_2O の蒸発, 凝縮が起こり, ある平衡状態に達する。

このときに水蒸気が示す圧力が水の飽和蒸気圧である。

飽和蒸気圧は他の気体が共存しても, ほぼ同じ値を示し, $\boxed{\text{イ}}$ のみの関数となる。

一般に, 蒸気圧が $\boxed{\text{ウ}}$ と等しくなる温度を沸点という。

水の場合, 分子間に $\boxed{\text{エ}}$ 結合が形成されているため, メタンなどに比べて沸点がはるかに高い。

(B) 上の(A)での現象を利用して, 図1に示すような密閉円筒容器を用い, 水の蒸気圧を測定することを試みた。容器は断面積 50.0cm^2 で, 摩擦抵抗がなく熱を非常に良く通すピストンによって燃焼室 (S1) と圧力測定室 (S2) の2つの密閉された部屋に完全に仕切られている。容器全体は外部から温度制御ができる。

まず, 容器の温度を 300K にたもち, 圧力測定室 (S2) に 0.120mol の N_2 ガスを, 燃焼室 (S1) にプロパンガスと完全燃焼に必要な理論量の O_2 ガスを封入した。

このとき, ピストンの位置はちょうど容器の真中で, 各部屋の容積はそれぞれ 2.60L であった。

次に, 燃焼室 (S1) の電熱線に電流を流し, プロパンガスをゆっくりと完全燃焼させた。完全燃焼後の物質量は, CO_2 ガス, H_2O がそれぞれ 0.0600mol , 0.0800mol であった。長時間経過後, ①容器をある温度 $T_1\text{K}$ に保つと, ピストンは最初の位置から 12.0cm 左へ移動して止まった。このとき, 圧力計は $P_1\text{atm}$ を示していた (状態 “1”)。

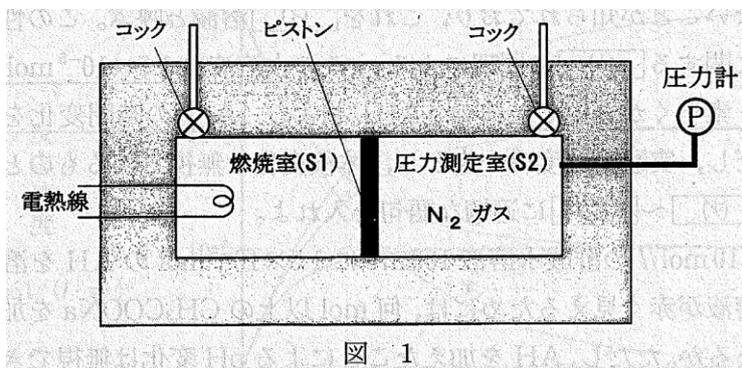
続いて, 容器全体を徐々に加熱していくと, 温度が $\boxed{\text{(a)}}$ K に達したときに燃焼室 (S1) の H_2O がすべて水蒸気になった。このとき, 圧力計は 1.51atm を示し,

ピストンは状態 “1” の位置から右へ $\boxed{\text{(b)}}$ cm 移動していた。この状態での水の

蒸気圧は $\boxed{\text{(c)}}$ atm となる。②最後に, さらに容器全体を 500K まで加熱した。この

実験結果から, 本測定装置では, 圧力とピストン移動距離の測定から温度と水の蒸気圧の関係を得ることができるが, 生成した H_2O の量によって蒸気圧の測定範囲が制限されることが分かった。

ここで、コック内および圧力計への導管の容積，電熱線の体積，凝縮した水の体積は無視できるものとする。また，温度によって容器の容積は変化せず，生成した CO_2 ガスは水に溶解しないものとする。



- 問1 文(A)中の に適切な反応式を， ～ に適切な語句を入れよ。
- 問2 文(B)中の ～ に適切な数値を入れよ。
- 問3 文(B)中の下線部①（状態“1”）での水の蒸気圧は何 atm になるか。 P_1 を用いて答えよ。
- 問4 文(B)中の下線部②の状態での燃焼室 (S1) の容積はいくらか。単位を付して答えよ。

(2000年 京都大一後期)

<NOTE>

<NOTE>

◆第 12 回 希薄溶液の性質◆

<重要事項>

■希薄溶液の性質■

○希薄溶液

溶液の濃度が小さい溶液。溶質粒子を溶媒和するのに十分な量の溶媒分子が存在し、溶質粒子間の距離が大きい。希薄溶液では溶媒の種類が同じであれば、溶質の種類に関係なく、溶けている溶質粒子の数、つまり濃度だけによって決まるという共通した性質（束一性）を示す。濃厚溶液では、溶質粒子どうしが接近する機会が多くなり、溶質粒子間の相互作用の影響があらわれる。よって溶液は溶質の種類によりそれぞれ異なる性質を示す。

○蒸気圧降下

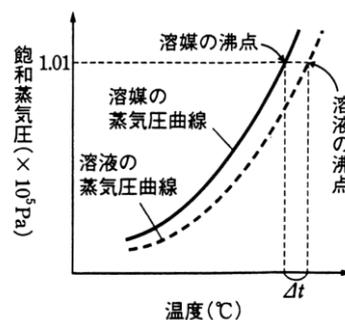
純粋な液体に不揮発性の物質を溶かして溶液にすると、もとの純溶媒に比べて蒸気圧が低くなる現象。

○沸点上昇

希薄溶液の沸点が、純溶媒の沸点よりも高くなる現象。

$$\Delta t \text{ (沸点上昇度)} = k_b m$$

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

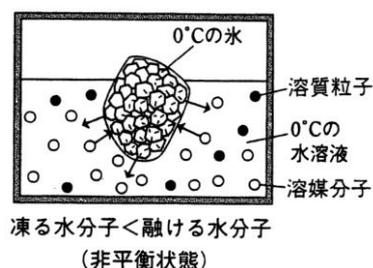


○凝固点降下

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

$$\Delta t \text{ (凝固点降下度)} = k_f m$$

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



○溶質が電解質の場合

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

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

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

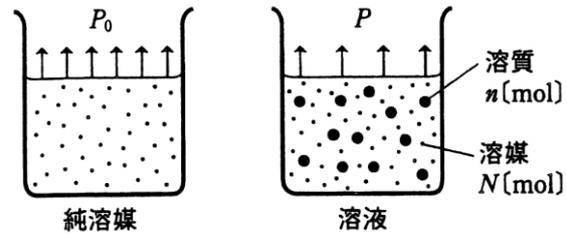
二量体：二分子の会合体（例： N_2O_4 など）

■ラウールの法則■（発展）

○ ラウールの法則

溶媒に不揮発性の溶質を溶かした溶液の蒸気圧 P は

$$P = \frac{N}{N+n} P_0$$



(P_0 : もとの純溶媒の蒸気圧, N : 溶媒の物質質量, n : 溶質の物質質量)

○ 蒸気圧降下度: 純溶媒と溶液との蒸気圧の差($P_0 - P$)

$$\Delta P = \frac{n}{N+n} P_0$$

<参考>

希薄溶液では $N \gg n$ なので, $N+n \approx N$ と近似できる。よって, $\Delta P = \frac{n}{N} P_0 \dots \textcircled{1}$

①式の $\frac{n}{N}$ は, 溶媒 N [mol] に溶質が n [mol] の割合で含まれていること, つまり, 濃度を表しているが, 溶媒 1kg 中に含まれる溶質の物質質量で表した質量モル濃度 m [mol/kg] を使って表す。溶媒の質量を W [kg], 分子量を M とし, 溶媒の物質質量が N [mol] なので,

$$\frac{1000W}{M} = N \quad \text{これを①に代入して} \Delta P = \frac{nM}{1000W} P_0 \dots \textcircled{2}$$

たとえば, 27°C, 100°C における水の飽和蒸気圧をそれぞれ $3.5 \times 10^3 \text{Pa}$, $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ とし, 1.0mol/kg の非電解質水溶液の 27°C, 100°C における蒸気圧降下度を②式を使って求めると,

$$27^\circ\text{C} : \Delta P = \frac{1.0 \times 18}{1000 \times 1} \times 3.5 \times 10^3 \approx 63 [\text{Pa}]$$

$$100^\circ\text{C} : \Delta P = \frac{1.0 \times 18}{1000 \times 1} \times 1.0 \times 10^5 \approx 1.8 \times 10^3 [\text{Pa}]$$

当然, 同じ濃度でも飽和蒸気圧の大きい高温ほど, 蒸気圧降下度 ΔP は大きくなる。

②式で, $\frac{n}{W}$ [mol/kg] を質量モル濃度 m , $\frac{MP_0}{1000}$ をまとめて溶媒に固有の定数 k とおくと,

$$\Delta P = k \cdot m$$

つまり, 蒸気圧降下度 ΔP は, 溶質の種類に関係なく, その溶液の質量モル濃度 m に比例するという関係が導ける。蒸気圧降下が溶質の種類に関係なく, ただ溶質の数 (物質質量) だけによって決まる。

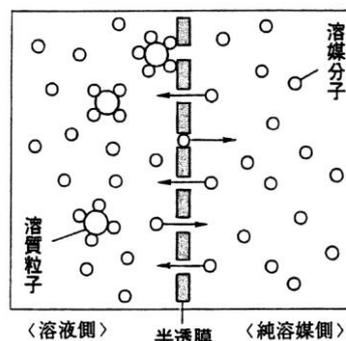
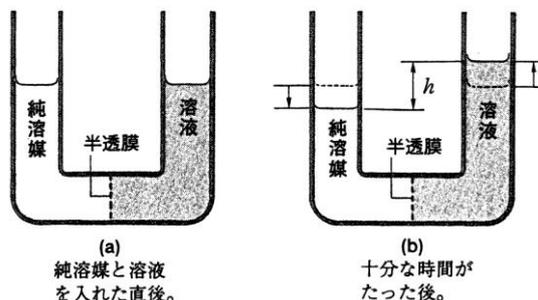
■浸透圧■

○半透膜

小さな溶媒分子は通すが、大きな溶質粒子は通さないという選択性をもつ膜。

○浸透圧

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



平衡状態：図(a)の状態からしばらく放置すると、最終的

には、図(b)のように溶液側の液面は $\frac{h}{2}$ だけ上昇

し、純溶媒側の液面は $\frac{h}{2}$ だけ下降し、左右の

液面差が h になったところで生じる圧力が液面

を押し下げる。溶媒分子が半透膜を浸透する

圧力(浸透圧) = 両方の液面の差 h によって生じる圧力

となったとき、平衡状態となる。

(単位時間あたり溶液側から溶媒側へ出ていく溶媒分子の数

= 溶媒側から溶液側へ入ってくる溶媒分子)

ファンツホッフの法則

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

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

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

■コロイド溶液■

○コロイドとは

真の溶液：溶質粒子が溶媒分子とほぼ同程度の大きさである
溶液（食塩水，スクロース）

コロイド粒子：物質の種類には関係なく，直径

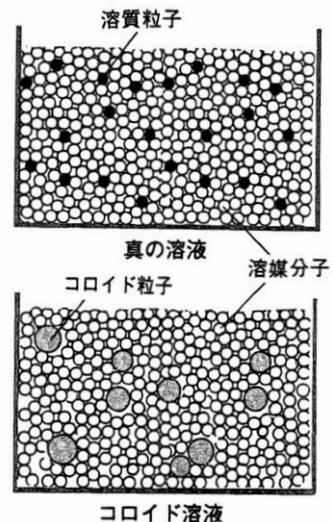
$10^{-7}\text{cm} \sim 10^{-5}\text{cm}$ 程度の大きさをもつ粒子

（ろ紙と半透膜の穴の大きさのほぼ中間の大きさ）

コロイド溶液：コロイド粒子が液体中に均一に分散したものの。

- 分散媒：コロイド粒子を分散させている液体
- 分散質：分散しているコロイド粒子

分散系：ある物質中に他の粒子が均一に分散している状態



スケール	10^{-1}cm	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	$10^{-8}\text{cm}=1\text{\AA}$
電磁波の波長	電波	赤外線		可視光	紫外線	X線		γ 線
分解能	↑ ヒトの肉眼		↑ 光学顕微鏡			↑ 電子顕微鏡		
分散系	沈殿粒子		粗大分散系 (懸濁液・乳濁液)		コロイド溶液		真の溶液	
粒子の種類	↓ （沈む）		↑ （かろうじて浮かんでいる） ろ紙（薬に浮かんでいる）		↑ コロイド粒子		↑ 半透膜 分子、イオン	

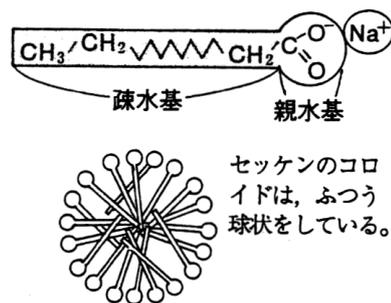
コロイド粒子の大きさと性状

○コロイド粒子の分類

分子コロイド：分子1個でコロイド粒子の大きさをもつもので，水に溶かすだけでコロイド溶液となる。（例：デンプンやタンパク質などの高分子化合物）

会合コロイド：小さな分子が多数集合してできたもの。（ミセルコロイドともいう。）

（例：セッケン分子は親水基と疎水基の部分からできており，セッケン水がある程度の濃度になると，50~100個のセッケン分子が疎水基の部分どうしを内側に，親水基の部分を外側に向けるように集まって，コロイド粒子を形成することでコロイド溶液となる。



セッケンのコロイドは，ふつう球状をしている。

分散コロイド：金属や金属水酸化物のように，

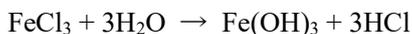
本来は水に溶けにくい物質でも，

適当な方法でコロイド粒子の大きさに碎き，水などに分散させたコロイド。

（例：炭素，硫黄，金などのコロイド）

<例>

沸騰水に少量の塩化鉄(III) FeCl_3 （黄褐色）の飽和水溶液を一気に加えると，加水分解反応がおこり，赤褐色の水酸化鉄(III)のコロイド溶液が得られる。



水酸化鉄(III)のコロイドは，多数の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が会合したものであり，正の電荷をもっている。

○ゾルとゲル

ゾル：液体中にコロイド粒子が沈殿しないで混じっており，流動性をもったコロイド溶液

ゲル：流動性を失った半固体状のコロイド。コロイド粒子どうしが互いに網目状に

つながった構造をもち，すき間に多くの水を含んでいる。

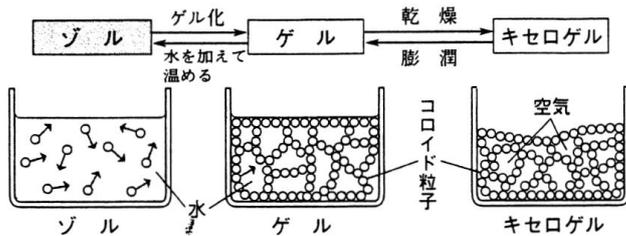
(例：ゆで卵，豆腐，寒天，こんにやくなど)

キセロゲル（乾燥ゲル）：ゲルを乾燥させて水を除いたもの。ゲルに比べて体積が小さく，

水が抜け出たためすき間の多い（多孔質）の構造をもつものが多い。

(棒寒天，ゼラチン，高野豆腐，シリカゲルなど)

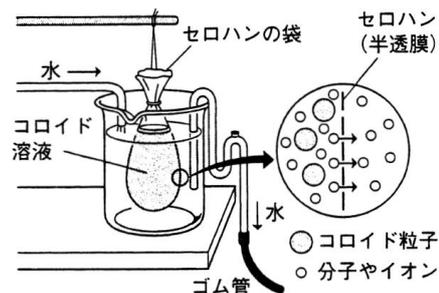
膨潤：キセロゲルを水に浸しておくと，水分を吸収してふくれる。



ゾル・ゲル・キセロゲルの関係

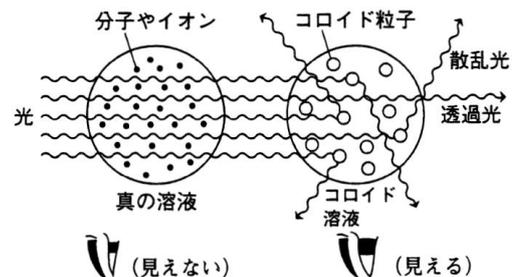
○透析

コロイド溶液を半透膜で包み水中に浸して純水を入れ替えていくと，不純物の分子やイオンは半透膜の外に出てコロイド粒子が残る。



○チンダル現象

コロイド溶液に横から強い光(レーザー光など)を当てると，光の進路が明るく輝いて見える現象。これは，コロイド粒子の大きさが光の波長とよく似ているため，その表面で光がよく散乱されるためである。これに対して，真の溶液では，光の波長に比べて溶質粒子がずっと小さいので，チンダル現象の有無により，真の溶液とコロイド溶液とを区別することができる。



○ブラウン運動

コロイド粒子の周囲で激しく熱運動している分散媒の分子が，重いコロイド粒子に不規則に衝突することによっておこる，コロイド粒子の不規則な運動。この動きは，コロイド粒子自身の動きではなく，直接見ることのできない水分子の熱運動を間接的に示したものにほかならない。

○電気泳動

コロイド溶液に直流の電圧をかけると、コロイド粒子が一方の電極に集まる現象。

種類	移動	例
正コロイド	陰極(-)へ移動	$\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$
負コロイド	陽極(+)へ移動	粘土, S, Ag, CuS , セルロース

コロイド粒子がすべて同種の電荷をもつ主な原因

- ・コロイド粒子が溶液中の陽イオンか陰イオンのいずれかを選択的に吸着する。どちらのイオンを吸着しやすいかは、コロイド粒子とくに表面の状態で異なる。
- ・コロイド粒子を構成する物質自身が一部電離して、正または負の電荷を帯びる。

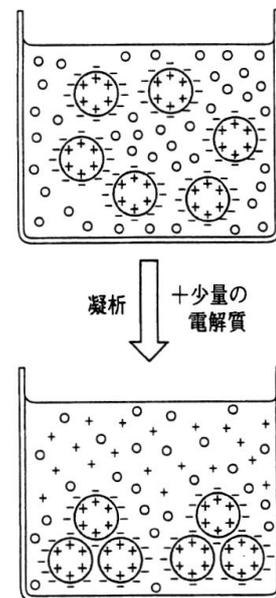
○疎水コロイドと凝析

コロイド溶液中のコロイド粒子は、正または負の同種の電荷を帯びているため、互いに衝突しても電氣的に反発して沈殿しない。しかし、コロイド溶液に少量の電解質を加えると、帯電したコロイド粒子にそれと反対符号のイオンが強く吸着される。その結果、コロイド粒子間にはいままで以上の分子間力が働くようになり、互いに凝集して大きな粒子となって沈殿する。

(例：泥水にミョウバンを加えると、泥が沈殿する。)

凝析：疎水コロイドが少量の電解質によって沈殿する現象を凝析という。

疎水コロイド：少量の電解質を加えると沈殿しやすい(凝析しやすい)コロイド (例： $\text{Fe}(\text{OH})_3$, S など)



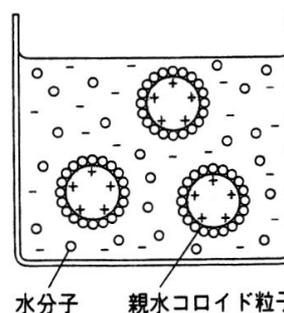
※反対符号のイオンで、しかもその価数が大きい電解質ほど、凝析をおこす能力は著しく強くなる。

- 正コロイドの溶液の凝析力 … $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$
- 負コロイドの溶液の凝析力 … $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$

○親水コロイドと塩析

親水コロイド：

表面にある親水性の基(—OH, —COOH, —NH₂基)が
いずれも水素結合で水分子を強く引きつけており、水との
親和力の強いコロイド。



塩析：親水コロイドの水溶液に多量の濃い電解質水溶液を

加えると、加えたイオンの方に水和がおこるように

なるため、コロイド粒子の表面の親水基をとり巻いていた水分子が引き離される。

これによってコロイド粒子のまわりの水和水がほとんど除かれた後、凝析と同じ変化
が引き続いておこり、分子間力によって沈殿する現象（例：セッケンのコロイド溶液
に飽和食塩水を加えてセッケンを析出させたり、豆乳(たんぱく質のコロイド溶液)に
ニガリ MgCl₂を加えて豆腐を分離）。

	疎水コロイド	親水コロイド
成分	金属, 硫黄, 炭素, Fe(OH) ₃ , Al(OH) ₃ , As ₂ S ₃ など, 主として無機物質	セッケン, デンプン, 寒天, ゼラチン, タンパク質など, 主として有機物質
特色	①粒子の外側に吸着している 水分子は少量である。 ②粒子が集合して沈殿しないのは, 主として同一種の電荷の反発力による。	①粒子に吸着している水分子は 多量。 ②粒子が集合して沈殿しないのは, 主として水和水が粒子の集合を 妨げるからである。
凝析・塩析	少量の電解質でも、粒子が互いに 結合して凝析する。	少量の電解質では凝析しないが, 多量に電解質を加えれば塩析する。
チンダル現象	はっきりあらわれる。	弱い。
電気泳動	移動速度は大きい。	水和水のため移動速度は小さい。

○保護コロイド

保護作用：疎水コロイドに親水コロイドを十分に加えると、親水コロイド粒子が

疎水コロイド粒子を完全に覆うため、少量の電解質を加えても凝析がおこらない。

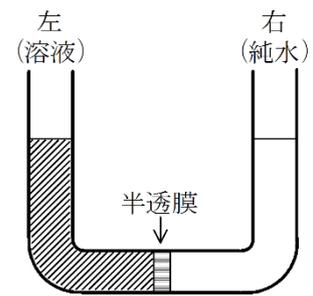
保護コロイド：保護作用を目的として加えられた親水コロイド。

(例：墨汁にニカワを入れる)

<予習問題>

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

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



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

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

(1993 年 山形大)

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

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

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

問1 「ア」から「オ」に入る適切な語句を書け。

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

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

知られている。これをラウールの法則という。純水と水溶液の蒸気圧の差(蒸気圧降下)を

$$\Delta P \text{ とすると、} \Delta P = P_0 - P = \left(1 - \frac{N}{N+n}\right) P_0 = \frac{n}{N+n} P_0$$

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

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

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

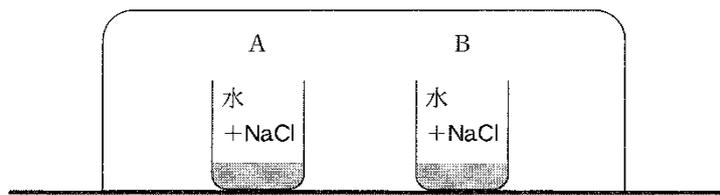


図1 密封容器

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

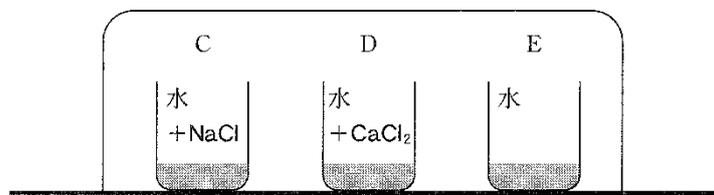


図2 密封容器

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

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

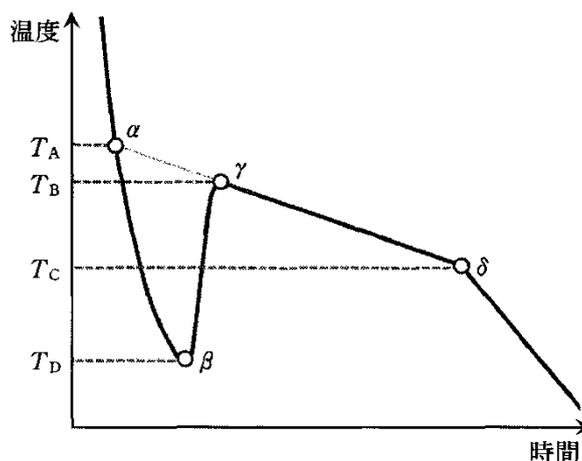
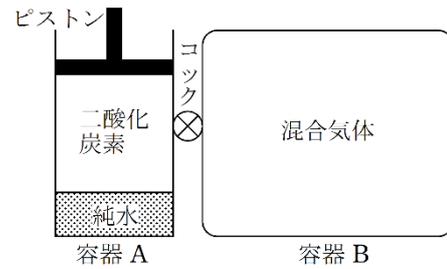


図3 塩化ナトリウム水溶液の冷却曲線

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

(2012年 東北大一後期)

【3】次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。



図に示すように、容器Aと容器Bがコックによって連結されている。容器Aにはピストンが付いており、内部の容積を変化させることができる。容器Bの容積は10Lであり、容積は圧力により変化

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

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

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

(2008年 横浜市立大)

<演習問題> (45分)

【1】次の文章を読み、問1～問5に答えよ。ただし、 $K = 39.1$ とする。

硝酸カリウムを主成分とし、塩化ナトリウムを含んだ混合塩がある。これらの塩のうち硝酸カリウムでは、水に対する溶解度が水温の上昇にともない顕著に増加する。それに比べて、塩化ナトリウムの水に対する溶解度は水温を上げてあまり大きく変化しない。(あ) このような溶解度の違いを利用して、この混合塩から硝酸カリウムを精製することができる。

今、硝酸カリウムを主成分とするこの混合塩と、純粋な硝酸カリウムおよび塩化ナトリウムを用いて、水に対する溶解度を調べたところ、以下のような結果が得られた。

純粋な硝酸カリウムおよび塩化ナトリウムを別々に 20°C の水 100g に溶かしたところ、それぞれに 31.6g と 35.8g まで溶かすことができた。同様に、 20°C の水 100g にこの混合塩 100.0g を溶かそうとしたが、(い) 52.4g の塩が溶けずに残った。次に、 100°C の水 100g にこの混合塩を溶かしたところ、最大 250.0g まで溶かすことができた。混合塩 250.0g が溶けたこの溶液を 100°C に保ったまま、さらに混合塩を加えると溶けずに残る塩が生じ、 50.0g の混合塩を追加した状態では、 15.0g の塩が溶けずに残っていた。

なお、溶けずに残っている塩は、硝酸カリウム、塩化ナトリウムまたはそれらの塩の混合物である。硝酸カリウムおよび塩化ナトリウムが水に溶解した場合どちらも完全に電離し、硝酸カリウムが溶解していることによる塩化ナトリウムの溶解度への影響および塩化ナトリウムが溶けていることによる硝酸カリウムの溶解度への影響はともに無視できるものとする。また、水の気化による水溶液量の減少はないものとする。

問1 下線部(あ)に示されているような方法を用いて、混合物からある化合物を精製する方法を何と呼ぶか答えよ。

問2 この混合塩 100.0g に含まれている硝酸カリウムの質量を有効数字3桁で答えよ。

問3 100°C の水 100g に溶解する塩化ナトリウムの質量を有効数字3桁で答えよ。

問4 100°C の水 100g に溶解する硝酸カリウムの質量を有効数字3桁で答えよ。

問5 下線部(い)の塩をすべて回収し、水 10.0kg を加えて完全に溶解した。この水溶液は水に比べて、沸点は何度高くなるか小数点以下3桁で答えよ。なお、 0.100mol のグルコースが水 1.00kg に溶解した水溶液の沸点は、水に比べて 0.052°C 高くなった。

(2008年 関西医科大)

【2】次の文を読んで、問1～問4に答えよ。

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

これらの式から、溶媒に溶かした A の物質質量が増加すると、会合度 α は

{b : ①減少, ②増大} し、相対凝固点降下度の値は

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

ベンゼンを溶媒として安息香酸による凝固点降下度を測定すると、その測定値は

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

問1 ～にそれぞれ適切な式または語句を記入せよ。

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

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

(2005 年 京都大)

<NOTE>