

1 アルカリ金属の塩の性質[2010 名古屋大]

次の文章を読んで、(1)~(3)に答えよ。
あるアルカリ金属イオンの塩 B を水に溶かして飽和水溶液を調製した。ここに塩化水素ガスを吹き込んだところ、共通イオン効果のために沈殿が生じた。これは、ルシャトリエの原理に基づき、水溶液中で [] の濃度増加を緩和する方向に塩 B の [] が移動したためである。塩 B は、赤色の炎色反応を示した。また、塩 B の融解塩電解によって得られたアルカリ金属の単体は、灯油（密度約 0.87 g/cm³）に浮かんだ。

- (1) 塩 B を化学式で記せ。 []
- (2) [] と [] に該当する語句を記せ。
- (3) 以下の実験操作 (a)~(d) のうち、共通イオン効果とは異なる理由で沈殿が生じるものをすべて選び、その沈殿が生成する反応をそれぞれ反応式で示せ。
(a) 塩化カルシウムの飽和水溶液に硝酸カルシウムを加える。
(b) 塩化カルシウムの飽和水溶液に硝酸銀を加える。
(c) 水酸化カルシウムの飽和水溶液に二酸化炭素を吹き込む。
(d) 水酸化カルシウムの飽和水溶液に酸化ナトリウムを加える。

[]

2 アルカリ金属[2002 早稲田大]

アルカリ金属の単体は、光沢をもつやわらかい固体である。その結晶構造は体心立方格子であり、一つの金属原子が A () 個の金属原子と隣り合っている。アルカリ金属は、^B[] が非常に小さいため、1 個の電子を失って 1 価の陽イオンとなりやすい。アルカリ金属の化合物を炎の中に入れるとアルカリ金属元素に固有の色が見られる。これを ^C[] といい、金属の検出に用いられる。Na イオンを含む水溶液は ^D[] 色の ^E[] を示すことが知られている。Na は反応性が高く空気中の酸素や水蒸気と容易に反応するので、通常は ^F[] 中に保存する。Li, Na, K の水や酸素との反応性は ^G[] < ^H[] < ^I[] の順に大きくなる。

Na の化合物には工業的にも有用なものが多い。炭酸ナトリウムはガラスの原料などとして用いられ、工業的には ^J[] 法によって製造される。この方法は産業革命期に炭酸ナトリウムの需要が著しく増加したため開発されたもので、反応式 ^J[] によって表すことができる。また水酸化ナトリウムは塩化ナトリウム水溶液の ^K[] によって製造される。C=12, O=16, Na=23

- (1) 上の文の () に適当な数字、[] に適当な語句、{ } に元素記号、{ } に化学反応式を記せ。
- (2) 体心立方格子の単位格子一辺の長さを a [cm]、アルカリ金属の原子量を M、アボガドロ定数を N [1/mol] とするとき、その密度 (g/cm³) を式で表せ。
[] g/cm³
- (3) 一辺 1 cm の立方体の Na 結晶中には何個の Na 原子が含まれるか。金属 Na の密度を 0.97 g/cm³、アボガドロ数を 6.02×10²³ として、有効数字 2 桁で答えよ。
[] 個
- (4) Na⁺ と同じ電子配置をもつものを次の中から選べ。 []
(ア) K⁺ (イ) Ar (ウ) F⁻ (エ) O
- (5) 無水炭酸ナトリウム 1.30 g に水を加えて 100 mL の溶液を調製した。この溶液のモル濃度を求めよ。 [] mol/L
- (6) (5) の溶液全量に十分な塩酸を加え、発生した気体を捕集して乾燥した。この気体の標準状態における体積を求めよ。 [] mL

3 カルシウムとその化合物[1994 慶応義塾大]

次の文を読み、問いに答えよ。H=1.0, C=12.0, O=16.0, Ca=40.1, R=8.31×10³ L·Pa/(K·mol)

アルカリ土類金属の代表であるカルシウムは、われわれにとって大変身近な元素の一つであり、天然には、石灰石や大理石などの形で多量に存在、産出する。しかし、その単体を得るためには、普通塩化カルシウムの融解電解法を用いる。こうして得られる「カルシウムの単体」は、常温でも水と反応する。生石灰は、石灰石を焼いてつくるが、この「生石灰にコークスを混ぜて電気炉で強熱すると、化合物 A が得られる。化合物 A は、水と反応させて化合物 B を発生させるのに用いる。また、生石灰を水と反応させると生じる「消石灰をアンモニウムと反応させると化合物 C を手軽に発生させることもできる。なお化合物 B および C は常温常圧では気体である。

- (1) 中性の原子で Ca²⁺ と同じ電子配置をとるものは何か。元素記号で答えよ。またその電子配置を記せ。(例えば、水素原子が答えであれば H, K¹ のように記すこと。)
[], []
- (2) カルシウムの単体を製造するのに融解電解法を用いるのはなぜか。
[]
- (3) 文中の化合物 A, B および C とは何か。化合物名と化学式で答えよ。
A : [], [] B : [], []
C : [], []
- (4) 上記の文の下線部 a~d に対応する化学反応において、もし酸化される元素があれば、当該下線部記号、酸化される元素の元素記号および酸化数の変化を記せ。
a : [], [] b : [], []
- (5) 化合物 A 10.0 g から得た化合物 B は、27 °C、9.50×10⁴ Pa で 3.56 L の体積を占めた。化合物 A の純度は何 % か。 [] %
- (6) 鍾乳洞の成因を化学反応式を用いて簡潔に説明せよ。
[]

4 アルミニウムの製造と性質[2007 京都大]

次の文を読んで、(1)~(3)に答えよ。ただし、アボガドロ定数は 6.0×10²³ /mol、電子の電荷は -1.6×10⁻¹⁹ クーロン、気体定数は 0.082 atm·L/(mol·K)、原子量は O=16, Al=27 とする。

アルミニウム (Al) は 13 族に属する元素であり、地殻中では質量比で ^A[]、^B[] について 3 番目に多く存在する。Al は単体として産出することはないため、工業的にはボーキサイトから得られる Al₂O₃ を溶融塩電解して製造される。まず、Al₂O₃ に水晶石を加え、これを約 1000 °C に加熱して融解させる。そして、溶融塩中に設置した二つの炭素電極間に電流を流すと、陰極側に Al が集積するとともに、陽極側に気体が発生する。このとき、陽極で発生した気体がすべて CO であると仮定すれば、陰極と陽極の反応はそれぞれ次のように表される。



Al は、常温では水と反応しないが、高温の水蒸気とは次のように反応する。



また、HCl 水溶液および NaOH 水溶液には、Al はそれぞれ次式のように反応して溶解する。



Al は空気中では表面だけが酸化され、Al₂O₃ の緻密(ちみつ)な膜が形成される。この膜が内部を保護するため、それ以上酸化されない。このような状態を ^C[] という。Al はこのような特性をもつことから、アルミニウム箔(はく)などの家庭用品や、電気材料、建築材料として、我々の身の回りで幅広く使用されている。

- (1) 文中の [a]~[g] に、それぞれ適切な語句あるいは化学反応式を記入せよ。
- (2) Al₂O₃ を溶融塩電解することにより、Al を得た。400 A の電流を 4.0 時間流したとき、陰極側で得られる Al の質量 [kg] を有効数字 2 桁で求めよ。また、陽極で発生する気体はすべて CO であると仮定して、その標準状態における体積 [L] を有効数字 2 桁で求めよ。 [] kg, [] L
- (3) 純水に AlCl₃ を溶解させた。このときの水溶液の pH の変化について、次の (ア)~(ウ)のうちから正しいものを一つ選び、その記号を記せ。また、その理由を簡潔に記せ。
(ア) 変化しない (イ) 大きくなる (ウ) 小さくなる []

理由 []

5 14族元素とその性質[2005 九州大]

次の文章を読み、(1)~(4)に答えよ。

炭素の単体として古くから知られているものに^(ア)[]と黒鉛がある。
[(ア)]は最も硬い透明な結晶であり、切削材や研磨材として利用されている。[(ア)]では、炭素原子が他の^(イ)[]個の炭素原子と^(ウ)[]結合を形成している。1個の[(ア)]の結晶は^(エ)[]個の分子からできていると考えられており、電気伝導度は非常に^(オ)[]。

一方、黒鉛では、炭素原子は他の^(カ)[]個の炭素原子と[(ウ)]結合し、巨大な平面状分子を形成している。そのため炭素原子の価電子のうち^(キ)[]個の価電子は結合に関与することなく、黒鉛の分子内を自由に移動することができる。このため、黒鉛の電気伝導度は^(ク)[]。

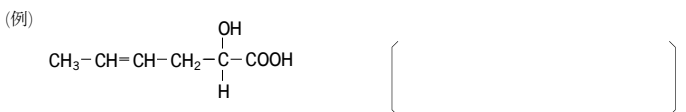
炭素の水素化合物はメタンであり、その分子の形は正四面体である。^(カ)炭素原子は[(ウ)]結合で次々に結合して、鎖状や環状の多様な構造を形成することが可能である。また、二つの炭素原子間で二重結合や三重結合を形成することもできる。したがって、炭素と水素のみからなる化合物はメタン以外にも非常に多くの種類が存在する。このような化合物を総称して^(ケ)[]と呼ぶ。

第3周期の14族元素である^(コ)[]の結晶は[(ア)]と類似の構造をもち非常に硬い。電気伝導性の観点から^(ク)[]に分類され、集積回路や太陽電池の材料として利用されている。[(ロ)]の酸化物である^(ケ)[]の結晶は石英である。[(シ)]は薬品に侵されにくい、フッ化水素酸に溶ける。

第5周期の14族元素である^(ス)[]は炭素や[(ロ)]と異なり金属元素に分類される。その単体は展性・延性に富んでおり、銅板を[(ス)]でめっきしたものはブリキと呼ばれている。ブリキ板に傷がつき、水滴にさらされると内部の鉄が先に溶け出す。
^(ハ)この現象は[(ス)]と鉄の^(ヘ)[]の大小を反映している。

- (1) 文中の[(ア)]~[(セ)]に適切な語句または数字を入れよ。ただし、[(オ)]と[(ク)]には“大きい”あるいは“小さい”のうちどちらか適切な語句を入れよ。
(2) 炭素、[(ロ)]、[(ス)]以外の14族元素を元素名で一つ答えよ。

- (3) 下線部(a)について、炭素と水素のみからなり二重結合を一つもつ鎖状の化合物のうち、光学異性体が存在し、炭素数が最も少ない化合物の構造式を下の例にならって示せ。



- (4) 下線部(b)について、[(セ)]の大小を元素記号と不等号で示せ。

6 金・銀・銅の反応と精錬[2016 京都府立医科大]

($N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$). 設問(4)の解答は有効数字2桁

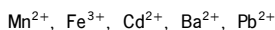
金、銀、銅はいずれも周期表^(ア)[]族に属する元素であり、貨幣として用いられてきたことから貨幣金属と呼ばれることもある。

金はおもに砂金などの単体として産出される。金は、濃硝酸に溶けないが、濃硝酸と^(イ)[]の体積比が1:3の混合物である王水には溶解する。

銀の単体は天然にも存在するが、硫化物や塩化物として産出されることが多い。銀のおもな鉱石である輝銀鉱 Ag_2S の製錬によって、銀の単体は得られる。銀の単体の単離、製錬はシアン化法によって行われる。まず、^(ロ)輝銀鉱 Ag_2S を、空気を通じながらシアン化ナトリウム水溶液と反応させて、銀をジシアニド銀(I)酸イオンとして溶解させ、続いてこの溶液に金属亜鉛を浸して単体の銀を析出させる。銀の単体は、酸化力の強い熱濃硫酸や濃硝酸とは反応して溶解する。また、空気中の酸素とは化合しにくい、硫黄や硫化水素と反応して、黒色の Ag_2S になる。^(ハ)シルバーの指輪をつけたまま温泉に入ると指輪が黒くなるのは、指輪表面の銀の単体が、温泉に含まれる硫化水素などの硫黄化合物と反応して、 Ag_2S を生成するためである。

^(ニ)銅は、銅鉱石の製錬で粗銅として得られ、さらに電気精製されて純銅となる。銅は、^(ホ)とくに展性、延性が大きく、電気伝導性がよいため、電線などに用いられている。

[実験] 銀イオン Ag^+ 、銅(II)イオン Cu^{2+} 、および次のうちのいずれか2種類の合計4種類の金属元素の陽イオンを含む水溶液から、以下の操作により、これらの陽イオンの分離を試みた。



〈操作I〉 試料溶液に塩酸を加えた。白色沈殿が生じたので、その沈殿をろ過し、塩化物の沈殿 P1 とろ液 F1 を得た。

〈操作II〉 沈殿 P1 に水を加えて煮沸し、熱いうちろ過することで、沈殿 P2 とろ液 F2 を得た。沈殿 P2 にアンモニア水を加えたところ沈殿はすべて溶けて無色の溶液 A になった。一方、ろ液 F2 にクロム酸カリウム水溶液を加えたところ黄色沈殿 B

が生じた。

〈操作III〉 ろ液 F1 に硫化水素を通じたところ、沈殿が生じたので、その沈殿をろ過し、硫化物の沈殿 P3 とろ液 F3 を得た。

〈操作IV〉 沈殿 P3 に希硝酸を加えて煮沸したところ、沈殿は溶け、生じた硫黄が溶液の表面に浮かんだ。硫黄を除いた溶液を磁製蒸発皿に移し、濃硫酸を加えてしばらく加熱したところ、沈殿が生じた。この沈殿と溶液をすべて、水を入れたピーカーに注ぎ入れ、これをろ過して、硫酸塩の沈殿 P4 とろ液 F4 を得た。

〈操作V〉 沈殿 P4 に、加熱した酢酸アンモニウム水溶液を加えて溶かし、さらに酢酸を加えて酸性にした後、クロム酸カリウム水溶液を加えたところ黄色沈殿が生じた。この黄色沈殿を分析したところ、この黄色沈殿中の化合物は、操作IIで得られた黄色沈殿 B 中の化合物と同じであることがわかった。

〈操作VI〉 ろ液 F4 を白線につけてガスバーナーの外炎に入れたところ、青緑色の炎色反応を示した。また、ろ液 F4 にヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム水溶液を加えたところ、赤褐色沈殿 C が生じた。この赤褐色沈殿 C をろ過し、得られたろ液を弱酸性にした後、硫化水素を通じたところ、黄色沈殿 D が生じた。この黄色沈殿 D を分析したところ、絵の具や着色剤に利用される黄色顔料と同じ物質であることがわかった。

- (1) 上の文中の[ア]に当てはまる適切な数字を、[イ]に当てはまる適切な語句を書け。
(2) 下線部(i)の2段階の変化を、それぞれイオン反応式で記せ。ただし、1段階目の反応の際、硫黄は硫酸イオンになるものとする。

1段階目[]
2段階目[]

- (3) 下線部(ii)において、黒くなった指輪を適当な大きさのアルミニウム箔にのせて耐熱ガラスのボウルに入れ、上から重曹 NaHCO_3 の粉末を振りかけ、お湯をかけて放置したところ、気体(硫化水素と二酸化炭素)が発生して、すみやかに金属光沢が回復した。このときに進行した反応の化学反応式を書け。

[]

- (4) 銅の単体は密度が 9.0 g/cm^3 であり、面心立方格子の結晶構造をとる。銅の結晶の単位格子の1辺の長さは $3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ である。

- ① 結晶内での銅原子の半径は何 cm か計算せよ。ただし、結晶内の銅原子を同じ半径をもつ球と仮定し、この結晶構造でこれらの球が互いに密に接しているものとする。
[] cm

- ② 銅の原子量を計算せよ。
[]
- (5) 下線部(iii)の電解精錬では、電解液に硫酸銅(II)の硫酸酸性溶液が用いられるが、陽極と陰極には、それぞれ何が用いられるか。また、この電解精錬において、銅にニッケルあるいは銀が不純物として含まれていると、それらはそれぞれどうなるか、理由とともに述べよ。

陽極[] 陰極[]
理由 []

- (6) 下線部(iv)において、金属が一般に展性、延性に富む理由を、金属結合の観点から説明せよ。

[]

- (7) 上記の実験によって、4種類の金属イオンを分離することができた。溶液 A、沈殿 B、沈殿 C、沈殿 D 中に含まれる金属元素は、4種類のうちどれか。その元素記号をそれぞれ記せ。

A[] B[] C[] D[]

7 金属の反応 [2016 京大]

($N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$, $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 。また、気体は理想気体とみなす。)

天然に単体として産出されることのある元素ア、イ、ウは、いずれも⁺が水素よりも小さく、塩酸や希硫酸とは反応しない。アは装飾品によく用いられ、延性・展性に極めて富んだ金属でありやわらかい。イは、室温における電気伝導性・熱伝導性が金属の中で最大であり、そのハロゲン化物は光によって還元されやすいため感光剤としても用いられる。ウは、電気伝導性がイに次いで大きいため電気回路などによく用いられ、炎色反応では青緑色を示す。また、①ウを希硝酸と反応させると無色の気体が発生する。

オは、エが水素よりも大きく、希塩酸と反応してイオンになるが、濃硝酸中では不動態となる。様々な用途に使われるオは、生体必須元素でもあり、血液中のヘモグロビンにおいて重要な働きをしている。

原子番号 22 のチタンの結晶格子は、室温においては亜鉛、マグネシウムなどと同じく^αであるが、880 °C で^βに変化する。一方、同じく温度によって結晶格子が変化するオは室温において、キの結晶格子をとることが知られている。また、オの室温での密度は 7.87 g/cm³ であるのに対し、チタンの室温での密度は^γ g/cm³ であり、軽量材料としてチタンが期待されている理由がわかる。

チタンは、表面に酸化被膜を形成する性質があるため、海水中などで極めて優れた耐食性を示す。しかし、高温では十分な耐食性を示さなくなり、^②例えば 1000 °C で水蒸気と接すると、チタンは気体を発生しながら四価のチタン酸化物へ変化する。

問 1 ア～キに適切な元素または語句を記入せよ。ただし、元素は元素記号で答えよ。

問 2 クにあてはまる数値を有効数字 2 桁で記入せよ。ただし、室温において、チタン 1.0 mol の体積は 10.6 cm³ であり、チタンの原子量は 47.9 である。

問 3 下線部 ① と ② の反応式をそれぞれ示せ。

① []
② []

問 4 炭素電極を用いて、イの硝酸塩を溶かした水溶液の電気分解を行った。0.50 A の電流を 3 時間 13 分間流したところ、一方の電極には 6.48 g の固体が析出し、他方の電極では気体が発生した。以下の問いに答えよ。

(1) (i) 陽極と (ii) 陰極で起こる反応のイオン反応式(電子 e⁻ を含む)をそれぞれ示せ。

(i) []
(ii) []

(2) このとき生じた気体の体積は、標準状態で何 L であるか、有効数字 2 桁で答えよ。
[] L

8 金属イオンの分離 [2003 大阪大]

Na⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, Fe³⁺ 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 ①～⑤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、有効数字 3 桁で解答せよ。

H=1.0, C=12.0, O=16.0, Na=23.0, S=32.1, Fe=55.9, Zn=65.4, Ag=108, Ba=137

① この溶液に硫化水素を吹き込むと、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。

② 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、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。

③ 沈殿エを分離したろ液に硫化水素を吹き込むと^カが沈殿した。

④ 沈殿カを分離した^ロろ液に硫酸を加えると^キが沈殿した。

⑤ 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) A 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。

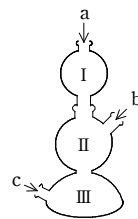
(5) 難溶性塩である沈殿キでは、水に溶けて電離している状態における陽イオンと

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。B の下線で示した操作で得た溶液の体積を 0.100 L 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 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ と高濃度になれば、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。
[] g

(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、どのような現象が起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。
[]

9 キップの装置 [1994 京都府立医科大]

二酸化炭素を少量つくるために実験室でしばしば使われる方法には、(A) キップの装置で、大理石と塩酸を反応させる方法、および (B) 過マンガン酸カリウムの酸性水溶液とシュウ酸水溶液を反応させる方法などがある。



右の図はキップの気体発生器の一部を示したものである。主要部分に I, II および III の記号を記した。解答の中でこれらの部分について述べる場合はこれらの記号を用いよ。

(1) キップの装置の断面図を完成せよ。なお、コック(活栓)やゴム栓なども書き入れよ。

(2) (1) で完成したキップの装置の断面図に、適当な大きさの大理石の塊数個と、二酸化炭素の発生を休止している状態の希塩酸の液面を書き入れよ。

(3) キップの装置には図に示した 3 つの口 a, b, c がある。(ア) 大理石を投入する口、(イ) 塩酸を注入する口、および、(ウ) 塩酸を交換する場合に、古い塩酸を捨てる口はそれぞれどれか。a, b, c の記号で答えよ。

(ア) [] (イ) [] (ウ) []

(4) [記述] 図の装置に入れる大理石の塊はなるべく小さい方が効率が良い。その理由を述べよ。
[]

(5) [記述] しかし、大理石の塊が小さすぎたり、粉末を含んでいてはいけない。その理由を述べよ。
[]