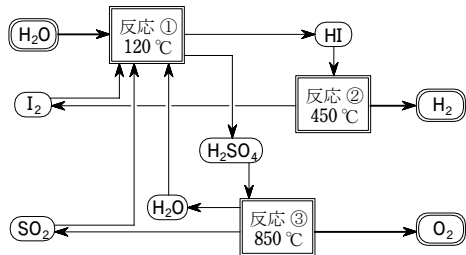


1 水素の製造法 [2005 東北大]

次の文章を読み、問いに答えよ。

次世代エネルギーとして期待される水素の製造法として、水を原料とするさまざまな方法が検討されている。その一つとしてヨウ素と二酸化硫黄とを利用する製造法 (IS 法と呼ぶ) があり、次図に示すように、三つの反応を利用している。反応①では、温度 120℃ で水とヨウ素と二酸化硫黄とからヨウ化水素と硫酸が生じる。反応②では、温度 450℃ でヨウ化水素の熱分解により水素とヨウ素が生じ、ヨウ素は反応①で再利用する。反応③では、温度 850℃ で硫酸を熱分解して酸素を生成し、同時に発生する二酸化硫黄と水を反応①に戻して再利用する。



(図) ヨウ素と二酸化硫黄とを利用する水素製造法 (IS 法)

- 上図における反応①、反応②、反応③の化学反応式をそれぞれ書け。  
 ①{ }  
 ②{ }  
 ③{ }
- 反応①に関して以下の問いに答えよ。  
 (a) 原料のヨウ素と生成物のヨウ化水素中のヨウ素原子の酸化数を書け。  
 $I_2$  { }  $HI$  { }  
 (b) 原料の二酸化硫黄と生成物の硫酸中の硫黄原子の酸化数を書け。  
 $SO_2$  { }  $H_2SO_4$  { }  
 (c) ヨウ素は、酸化剤と還元剤のどちらか。 { }
- 反応①に用いる原料のヨウ素は塩素や臭素を不純物として含んでいることがある。その場合、アルカリ金属のハロゲン化物との反応を利用して、塩素や臭素を分離する。次の化合物のうち、塩素とも臭素とも反応するものはどれか、適切なものを選べ。  
 (a) KF (b) KCl (c) KBr (d) KI { }
- ヨウ素は水には溶けにくい、ヨウ化カリウム水溶液中にはよく溶ける。その理由を簡潔に書け。  
 { }
- 工業的な水素の製造法としては、塩化ナトリウム水溶液を電気分解する方法 (イオン交換膜法と呼ぶ) がある。イオン交換膜法における電気分解全体としての反応式を書け。また、1 mol の水から得られる水素の物質量は、(a) IS 法と (b) イオン交換膜法とでどちらが多いか。また、二つの方法で得られる水素の物質量の差を答えよ。  
 反応式 { }  
 { } 差 { } mol

- 水素を利用した電池の一つとして水素・酸素燃料電池がある。この電池で、正極で生じる変化を電子  $e^-$  を用いた反応式で書け。  
 { }

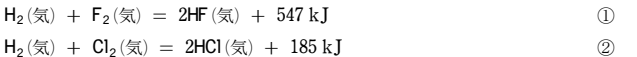
2 ハロゲンの単体と水素化合物 [2014 東北大]

以下のハロゲンに関する文章 (I) から (III) を読み、問 1 から問 8 に答えよ。また、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。(H=1.00, F=19.0, Cl=35.5, I=127, R=8.31 kPa·L/(mol·K),  $\sqrt{2}=1.41$ ,  $\sqrt{7}=2.65$ )

- 物質は、固体、液体、気体のいずれかの状態で存在し、温度や圧力を大きく変えると状態が変化する。固体が液体になることを融解といい、液体が気体になることを蒸発、固体が気体になることを「」という。17 族の元素であるハロゲンは、最外電子殻に「」個の電子を追加して希ガス原子と同じ電子配置になろうとする傾向が強い。また、原子番号の違いによって単体は融点や沸点が異なり、常温で気体、液体、固体のいずれかの状態をとる。  
 問 1 文中の空欄「ア」に入る適切な語句を書け。  
 問 2 文中の空欄「イ」に入る適切な数値を書け。  
 問 3 文中の下線部に関して、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の 4 種のハロゲンに関する以下の問いに答えよ。  
 (1) 常温、大気圧下で気体状態のハロゲンは「」、液体状態のハロゲ

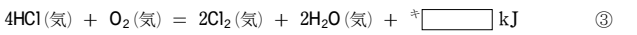
- ンは「」、固体状態のハロゲンは「」である。  
 空欄「ウ」から「オ」に入るハロゲンを、上記 4 種の中から全て選び書き。ただし、該当する物質が複数ある場合は、該当する全ての物質名を書け。  
 (2) フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲンが全て気体となる温度を考える。この温度において、気体分子はさまざまな速さで熱運動している。この気体分子の速さの平均値の順番として正しいものを以下の選択肢から選べ。 [ ]  
 (a) フッ素=塩素=臭素=ヨウ素 (b) フッ素<塩素<臭素<ヨウ素  
 (c) ヨウ素<臭素<塩素<フッ素 (d) 臭素=ヨウ素<フッ素=塩素  
 (e) フッ素<塩素=臭素=ヨウ素

(II) ハロゲンと水素が化合して生成する水素化合物をハロゲン化水素とよぶ。気体のフッ化水素 HF と塩化水素 HCl の合成反応の熱化学方程式を式①、式②に示した。



式①と式②より、HF と HCl を水素とハロゲンに分解するには、温度が「」ほど有利となる。

気体の HCl を酸素中で燃焼すると、塩素ガスと水蒸気が生成する。この反応の熱化学方程式は式③で表される。



- 問 4 式①より、H-F の結合エネルギー [kJ/mol] の値を有効数字 3 桁で求めよ。なお、元素-元素間の結合エネルギーについては右表の値を使用せよ。  
 { } kJ/mol
- |       | 結合エネルギー [kJ/mol] |
|-------|------------------|
| F-F   | 159              |
| Cl-Cl | 243              |
| H-H   | 436              |

- 問 5 空欄「カ」に入る適切な語句を書け。  
 問 6 式③の空欄「キ」に入る反応熱 [kJ] を有効数字 3 桁で書け。ただし、式④の熱化学方程式を使用せよ。 [ ] kJ  
 $2H_2(気) + O_2(気) = 2H_2O(気) + 484 kJ \quad \text{④}$

- 問 7 温度と圧力を調整できる反応器内に水素 33.6 g とハロゲン 49.7 g を密封し、反応させた。反応器の圧力が 700 kPa になるように調節しながら、温度 127℃ 一定で平衡状態になるまで静置したところ、反応器の内部には気体だけが存在し、その容積が 83.1 L となった。平衡後の反応器内の混合気体の全物質量は「」mol となる。また、このハロゲンの分子量は「」となる。  
 空欄「ク」に入る数値を有効数字 3 桁で書け。

(III) ハロゲン化水素を水に溶解させると酸性の溶液が得られる。フッ化水素 HF の水溶液であるフッ化水素酸は弱酸であり、一部の HF が式⑤に従って電離している。電離の度合いは濃度によって変化する。  
 $HF \rightleftharpoons H^+ + F^- \quad \text{⑤}$

- 問 8 式⑤の反応において、HF の反応前の濃度が  $c$  [mol/L] であり、平衡時の HF の電離度が  $\alpha$  であるとき、電離定数  $K$  [mol/L] は「」と表される。また、この反応の 25℃ における電離定数  $K$  の値が  $7.00 \times 10^{-4}$  mol/L であり、HF の反応前の濃度  $c$  が 1.00 mol/L のときには HF の電離度  $\alpha$  は「」となる。  
 空欄「ク」に入る適切な式を  $c$  と  $\alpha$  を用いて書け。また、空欄「サ」に入る数値を有効数字 2 桁で書け。

3 オゾンや窒素酸化物の反応 [2014 早稲田大]

大気中の微量成分の量を表す概念に「体積混合比」というものがある。これは、気体試料全体に占める対象成分の分子数の割合である。気温・気圧が一定であれば、成分の種類によらず、気体の体積と分子数は比例する点から、分子数の比であることを明示するために「体積」混合比と呼ぶ。なお、体積混合比は、気体試料全圧に対する対象成分の分圧の比、および全体に対する成分の物質量の比（モル分率）と等しい。

日本では、大気汚染物質のひとつである光化学オキシダント（光化学スモッグ、主成分はオゾン  $O_3$ ）について、0.060 ppmv を「環境基準」と定め、私たちの暮らす地表付近の大気中オゾン濃度がこの値を超えないことを目指している（ppmv は「体積混合比で百万分の一」を表す単位）。大気汚染問題では、分子数の割合として全体の百万分の一以下、という低濃度の成分が対象となる。

$$(R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}), N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol})$$

問1 次の文を読み、(A)、(B)に最も適しているものを、A群の①～⑧から一つ、B群の⑨～⑯から一つ、それぞれ選べ。

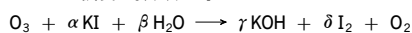
気温 300 K、気圧  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の大気試料を考えてみよう。この大気  $1.0 \text{ m}^3$  中には  $A$  ( )  $\times 10^B$  ( ) 個の気体分子が含まれる。オゾンの体積混合比が 0.060 ppmv の場合、この大気  $1.0 \text{ m}^3$  の中には  $0.060 \times 10^{-6} \times (A) \times 10^B$  個のオゾン分子が含まれる。

A 群：① 1.3 ② 1.7 ③ 2.1 ④ 2.4 ⑤ 2.7 ⑥ 3.0 ⑦ 4.0  
⑧ 6.0

B 群：⑨ 19 ⑩ 21 ⑪ 22 ⑫ 23 ⑬ 24 ⑭ 25 ⑮ 27  
⑯ 28

問2 次の文を読み、(A)、(B)に最も適しているものを、A群の①～④から一つ、B群の⑤～⑦から一つ、それぞれ選べ。

大気中オゾン濃度の高度分布を測定する方法のひとつに、小型・軽量のオゾンセンサーを搭載した気球を地表から上空に打ち上げる「オゾンゾンデ」がある。ヨウ化カリウム法に基づく小型の自動測定器で測定したデータは、気球から電波で地上に送信される。この測定器では、ヨウ化カリウム (KI) 水溶液に大気試料を通し、大気中のオゾン  $O_3$  を水溶液中の KI と下記のように反応させる。その際に生成するヨウ素  $I_2$  の量を測定してオゾン濃度を算出する。



$O_3$  と KI は  $A$  ( ) の比率で反応する。

ヨウ化カリウム法によるオゾン濃度測定は、上記の反応式における  $B$  ( ) 反応を利用した環境の分析手法である。

A 群：① 1対1 ② 1対2 ③ 1対3 ④ 1対4  
B 群：⑤ ヨードホルム ⑥ 酸化還元 ⑦ 中和

問3 大気中の光化学オキシダントの生成過程では、窒素酸化物（一酸化窒素  $NO$ 、二酸化窒素  $NO_2$  など）の挙動を知ることが特に重要である。室温・常圧における窒素酸化物に関する記述のうち、最も不適切なものを①～⑦から二つ選べ。

- [ ], [ ]
- ①  $NO$  は無色の気体であり、 $NO_2$  は赤褐色の気体である。
  - ② 空気中の  $N_2$  と  $O_2$  が反応して  $NO$  が生成する。
  - ③ 銅に濃硝酸を加えて気体を発生させる反応では、硝酸は還元剤として働く。
  - ④  $NO_2$  はその一部が  $N_2O_4$  となる。
  - ⑤ 銅に希硝酸を加えて気体を発生させるとき、銅と硝酸は 3 対 8 で反応する。
  - ⑥ 窒素原子の酸化数は、二酸化窒素よりも硝酸の方が高い。
  - ⑦ 銅に濃硝酸を加えると、赤褐色の気体が発生する。

4 硫酸とその化合物 [2009 慶応義塾大]

硫黄は古くから知られている元素の一つであり、単体としても化合物としても天然に存在している。単体の硫黄としては、 $a$  斜方硫黄、単斜硫黄、ゴム状硫黄などがある。

硫黄は多くの元素と化合して硫化物をつくる。硫化水素は腐卵臭を放つ有毒な気体であるが、実験室では  $b$  硫化鉄 (II) に希硫酸を加えて発生させることができる。火山の噴火口付近では吹き出た  $c$  硫化水素が酸素と反応して硫黄を析出する。また、硫化水素が含まれる温泉を硫黄泉という。

二酸化硫黄は硫黄の燃焼によって生じるが、 $d$  銅に熱濃硫酸を作用させることによっても得られる。酸化バナジウム (V) を触媒として二酸化硫黄を酸化すると三酸化硫黄が得られる。三酸化硫黄を濃硫酸に吸収させて発煙硫酸とし、これを希硫酸で薄めれば濃硫酸が得られる。

- (1) 下線部 (a) の関係にあるような物質を互いに何というか。 [ ]
- (2) 下線部 (b) の操作に対応する化学反応式を記せ。  
[ ]
- (3) 下線部 (c) の現象に対応する化学反応式を記せ。  
[ ]
- (4) 下線部 (d) の操作に対応する化学反応式を記せ。

[ ]  
(5) 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液に二酸化硫黄を通じるとどのような反応が起きるか、化学反応式で示せ。

[ ]  
(6) 設問 (2) から (5) の反応で還元される元素があれば、その元素記号とその酸化数がいくらかからいくらかへ変化するかを記せ。もし、還元される元素がない場合には、元素記号の代わりに  $\times$ 印を記せ。

(2) [ ] (3) [ ]  
(4) [ ] (5) [ ]

(7) 硫化水素を水に溶かしたものを用意する。ここへ (i)～(iv) の各操作を行い、しばらく放置した。硫化物イオンの濃度は最初の状態と比べて変化するか。下の (ア)～(ウ) の選択肢のうち適切なものの記号を書け。

(i) [ ] (ii) [ ] (iii) [ ] (iv) [ ]  
(i) 塩酸を加える。 (ii) 水酸化ナトリウムを加える。  
(iii) 硫酸銅 (II) 水溶液を加える。 (iv) 加熱する。  
(ア) 増加する (イ) 減少する (ウ) 変化しない

(8) 濃硫酸から希硫酸をつくる方法を記せ。また、そのような方法をとる理由も簡潔に記せ。

方法 [ ]  
理由 [ ]

(9) 硫酸は水溶液中において 2 段階で電離する。第 1 段階の電離は完全電離とみなせる。18℃における第 2 段階の電離定数  $K_2$  を  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  とする。このとき、

①  $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  および ②  $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の硫酸の第 2 段階の電離度をそれぞれ求め、③ ② の硫酸の pH を求めよ。また、硫酸の濃度が薄まると電離度はどのように変化するといえるか、答えよ。

$$\log_{10} 2 = 0.301, \log_{10} 3 = 0.477, \log_{10} 7 = 0.845, \sqrt{2} = 1.414, \sqrt{3} = 1.732, \sqrt{5} = 2.236, \sqrt{7} = 2.646$$

① [ ] ② [ ] ③ [ ]  
電離度の変化 [ ]

(10) A さんは友人と温泉旅行にでかけた。温泉にはいろいろな泉質があるが、今回宿泊した旅館の温泉は硫黄泉であった。A さんは、購入したばかりの銀の指輪をうっかりはめたまま温泉に入ってしまった、指輪は輝きを失って黒ずんでしまった。A さんはお気に入りの指輪が台無しになってしまい、すっかり落ち込んで帰宅した。それを見た A さんのお母さんはアルミホイールと耐熱性のガラス鍋を取り出し、指輪をアルミホイールで包んで水を張った鍋に入れて火にかけた。しばらくして、指輪を取り出すと、指輪が元に戻っていた。

- (i) 指輪の黒ずみは何か、化合物名と化学式を示せ。 [ ], [ ]
- (ii) 輝いていた指輪が黒ずみ、その後、また輝きを取り戻した現象について化学反応式をまじえて化学的に説明せよ。

[ ]



