

1 [2015 東京大]

(H=1.0, C=12.0, O=16.0, Br=79.9, I=127)

ハロゲンの単体は①酸化力を有するため種々の金属と反応し、対応するハロゲン化物が生成する。また、ハロゲンの単体はH₂とも反応し、ハロゲン化水素(HF, HCl, HBr, HI)が生成する。②ハロゲン化水素の沸点の序列は、HF(19.5℃)>HI(-35.1℃)>HBr(-67.1℃)>HCl(-85.1℃)である。

フッ素は、天然には螢石や水晶石など、フッ化物イオンとして存在する。③F₂は水と激しく反応する。

Cl₂は、工業的には塩化ナトリウムの電気分解などにより製造される。Cl₂が初めてつくられたのは、④酸化マンガン(IV)と濃塩酸の反応による。

Br₂は、工業的には酸性溶液中でCl₂による臭化物イオンの酸化によって製造される。Br₂は種々の⑤有機化合物の臭素化剤として用いられるが、Br₂の取り扱いにくさが問題としてあげられる。そのため、適切な条件下でO₂が臭化物イオンをBr₂に酸化できることを利用して、反応中にBr₂を発生させる臭素化法が開発されている。

I₂もCl₂によるヨウ化物イオンの酸化によって製造される。I₂は、有機化合物中の特定の官能基の検出、様々な滴定、⑥水分の定量などに用いられる。我が国は、ヨウ素の生産量、輸出量ともに世界第二位である。

(1) 下線部①に関して、O₂やSなどの単体も酸化力を有する。O₂, S, F₂, I₂を酸化力が強い順に並べよ。 []

(2) 下線部②に関して、HFの沸点が他のハロゲン化水素の沸点に比べて高い理由を20字程度で説明せよ。 []

(3) 下線部③の化学反応式を記せ。 []

(4) 下線部④の化学反応式を記せ。 []

(5) 下線部⑤に関して、臭素化反応は有機化合物の不飽和度の決定にも利用される。二重結合を含む炭素数20の直鎖の炭化水素が10.0gある。この炭化水素にBr₂を反応させると、質量が33.3gになった。すべての二重結合がBr₂と反応したとして、この炭化水素1分子に含まれる二重結合の数を整数で答えよ。 []

(6) 下線部⑥に関して、式(1)の反応が速やかに、かつ完全に進行することが知られている。^{甲)}



この反応を利用して、購入したエタノール中に含まれる水分の量を以下のように行った。

ビーカーに、十分な量のヨウ化物イオン、SO₂を含むメタノール90.0mLおよび購入したエタノール10.0mLを加えた。この溶液に陽極、陰極を浸し、100mAの電流を120秒間流したところで、溶液にI₂特有の色が観測された。一方、購入したエタノールを加えずに実験を行ったところ、電流を流し始めた直後にI₂の色が観測された。購入したエタノール中の含水率(質量パーセント)を有効数字2桁で答えよ。ただし、陽極では、ヨウ化物イオンの酸化反応以外は起こらないものとする。陰極での反応は考えなくてよい。購入したエタノールの密度は0.789g・mL⁻¹とする。

(F=9.65×10⁴C・mol⁻¹) []%

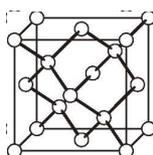
注) 反応を効率よく進行させるためには塩基が必要であるが、酸化・還元反応に直接関わらないので、塩基を式(1)から除いて簡略化してある。

2 [2013 慶応義塾大]

次の文章を読み、空欄の〔ア〕〔イ〕〔オ〕には整数、〔ウ〕〔ク〕〔ケ〕には適切な語句、〔エ〕〔カ〕〔サ〕には有効数字3桁の数値、〔キ〕には化学式、〔コ〕には物質名を入れよ。

(H=1.0, O=16.0, $\sqrt{3}=1.73$, R=8.31×10³ Pa・L/(mol・K))

(1) ケイ素(Si)原子は、最外電子殻に〔ア〕個の価電子をもつ。ケイ素の単体は天然には存在しないので、その酸化物を還元してつくられる。ケイ素の結晶は、図のように、Si原子を〔イ〕個含む単位格子からなる〔ウ〕構造をとる。その単位格子の体積が〔エ〕



cm³であることから、共有結合で連なったSi原子どうしの距離は0.235nmであるとわかる。

ケイ素の結晶中に含まれる一部の原子をリン(P)原子に置き換えた試料を作製したところ、もとの結晶と比較して電気伝導性が高くなった。これは、置き換わったP原子1個につき〔オ〕個の電子が、自由電子としてはたらいたからである。この試料1cm³あたりのP原子の個数が1.00×10¹⁶個であるとすると、Si原子〔キ〕個中の1個がP原子に置き換えられていることになる。

(2) 天然に存在する水晶やケイ砂の化学式は〔ク〕であり、その固体中では、Si原子と酸素(O)原子からなる正四面体が、三次元的に規則的にくり返し結合している。これを約2000℃で融解した後、冷却・固化すると、石英ガラスが得られる。石英ガ

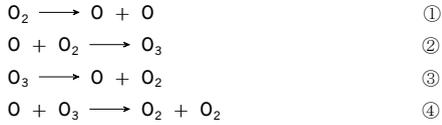
スは、Si原子とO原子からなる正四面体どうしが、〔ケ〕とよばれる規則性のない配列をとり、〔コ〕線を透過しやすい性質をもち、プリズムなどに用いられる。一方、板ガラスとして広く利用されているソーダ石灰ガラスは、ケイ砂、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウムを主な原料としてつくられ、〔ケ〕線を透過しにくい性質をもつ。

〔キ〕を、水酸化ナトリウムとともに加熱すると、〔コ〕が得られる。〔コ〕に水を加えて加熱すると、水ガラスとなり、これに塩酸を加えて加熱し、最終的に乾燥・脱水することで、シリカゲルが得られる。いま、このようにして作製したシリカゲルの一定量を10.0Lの容器に入れ、密閉して27℃に保った。容器内における水の蒸気圧は、最初は、飽和蒸気圧の75.0%であったが、平衡に達したのちには、50.0%になっていた。このとき、シリカゲルに吸着した水の質量は〔サ〕gである。ただし、シリカゲルの体積や容器内部への水の吸着は無視できるとし、27℃の飽和蒸気圧を3.60×10³Paとする。

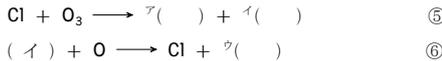
3 [2004 東京医科歯科大]

[A] 1930年代、冷蔵庫の温度を下げる冷媒として使用されていたアンモニアと二酸化硫黄の有害性が問題になっていたが、フロン(クロロフルオロカーボン)の導入により、パイプの腐食や危険なガス漏れを心配せずにすむようになった。ところが、1970年代になるとフロンは過剰な紫外線から私たちを保護しているオゾン層を破壊することが指摘され、フロンの生産・使用は段階的に禁止されるにいたった。

オゾン層では①式から④式で示される反応が次々に起こって、オゾンの生成と分解が繰り返されており、それらの中には紫外線を吸収する反応が含まれている。



フロンは化学的に安定で分解しにくい、成層圏で紫外線の吸収により分解され、塩素原子を生じる。さらに塩素原子は⑤式で示すようにオゾンを分解し、⑥式で示すように塩素原子が再生され、オゾン濃度の減少が起こっている。



以下の問いに答えよ。

- (1) メタンの水素原子を塩素またはフッ素で置換した化合物は何種類あるか。ただしメタンを除く。 []種類
- (2) 3個の酸素原子からオゾン1分子が生成するときに596 kJ/molの熱が放出され、2個の酸素原子から酸素1分子が生成するときに490 kJ/molの熱が放出される。
①式から④式について、それぞれ反応熱を計算せよ。
①[]kJ ②[]kJ ③[]kJ ④[]kJ
- (3) ①式から④式の反応のうち、紫外線を吸収する反応はどれか。 []
- (4) ⑤式と⑥式の(ア)から(ウ)に適切な化学式を入れよ。
(ア[]) (イ[]) (ウ[])
- (5) オゾンの検出には(a)から(c)で示す反応が利用される。

- (a) 硫化鉛(II)を硫酸鉛(II)にする。
(b) 水酸化鉛(II)を酸化鉛(IV)にする。
(c) 金属銀を酸化銀(I)にする。
(a)から(c)の反応前後の物質の化学式および反応前後の外観上の変化を記述せよ。
(a) []
(b) []
(c) []

[B] ヨウ化カリウム水溶液にオゾンを通じると、ヨウ素が遊離し、遊離したヨウ素は⑦式に示すようにチオ硫酸ナトリウムと反応してヨウ化物イオンに還元される。



窒素ガス中に含まれるオゾン量を測定するために次の実験を行った。

[実験] 0.1% ヨウ化カリウムと0.1% 水酸化カリウムを含む水溶液20 mLにオゾンを含んだ窒素ガス100 mL(27°C, 1.0×10⁵ Pa)を混合した。その溶液に1% デンプン水溶液2 mLを加え、5.0×10⁻³ mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液をビュレットから滴下していき、青色が消えるまでに15.4 mLを消費した。ただし、オゾンを含んだ窒素ガスは理想気体として考えよ。

- (6) 下線部アの反応式を示せ。 []
- (7) 下線部イで終点と判定される根拠を述べよ。
[]
- (8) 窒素ガス中のオゾンの濃度はいくらか。体積パーセントで求めよ。
[]%

4 [2003 早稲田大]

次の文を読んで、問いに答えよ。Cu=63.5, C=12, O=16

マラカイト(孔雀石)は化学組成Cu₂CO₃(OH)₂で表される緑色の鉱物である。装飾品等に広く用いられる他に、銅の原料鉱物としても有用である。マラカイトを空气中で加熱すると二酸化炭素と水を発生して分解する。一方、炭素を使って還元すると銅が得られる。銅は熱および電気伝導性が高く、また^ア[]、^イ[]に富むため加工が容易であり様々な用途に用いられている。銅は常温、空气中で安定な固体であるが湿気のあるところ長時間放置すると^ウ[]と呼ばれるさびを生じる。銅は希硫酸や塩酸には溶けませんが、^エ濃硫酸を加えて加熱すると溶けて青色の水溶液となる。これを濃縮すると^カ[]の結晶が得られる。^キ[]の水溶液をアンモニア水で塩基性にしたとき青白色の水酸化銅(II)を生じ、さらに過剰のアンモニア水を加えると

^ク[]と総称され、かつ化学式^ク[]で表されるイオンとなって溶解する。銅(II)イオンを含む水溶液に硫化水素を通じると^ケ[]色の^ケ[]を

生じる。

- (1) [ア], [イ], [ウ], [オ], [キ], [ク]に適切な語句を, [エ], [カ]に化学式を記せ。
- (2) 100 gの純粋なマラカイトを熱分解したときに発生する二酸化炭素の標準状態における体積を求めよ。 []L
- (3) 1.0 kgの純粋なマラカイトを完全に還元したとき得られる銅の質量を求めよ。 []g
- (4) 下線部①の反応を化学反応式で示せ。
[]
- (5) 下線部②と同様に、硫酸アルミニウムの水溶液にアンモニア水を加えて塩基性にするとき起こる変化を言葉で書け。
[]
- (6) 銅(II)イオンを含む水溶液に表面をよく磨いた亜鉛を加えるとき起こる変化を言葉で書け。
[]

5 [2008 東京大]

次の文章を読み、(1)~(3)に答えよ。原子量: H=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Zn=65.4, ファラデー定数: 9.65×10⁴ C/mol

アルカリ系ボタン形酸化銀電池は腕時計やカメラ、電子体温計などの電池として使用されてきた。図1にアルカリ系ボタン形酸化銀電池の概略図を示す。正極材料には酸化銀(Ag₂O)、負極材料には粒状亜鉛、電解液としては水酸化カリウム濃厚水溶液が用いられている。なお、負極材料の粒状亜鉛には、電解液と接していても水素発生が起こらないような工夫が施されている。

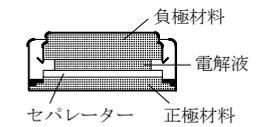


図1 アルカリ系ボタン形酸化銀電池の概略図(*脚注)

- (1) この電池の正極および負極では、次式のような反応が主反応として起こっていると考えられている。



また、水に不溶な[D]は、速やかに次式に示すような反応を起こして電解液に溶解する。



- [a], [b]に入る数字, [A]~[E]に入る化学式(イオン式を含む)を答えよ。
- (2) 0.10 mAの電流を500時間放電したときの電気量(C)を答えよ。また、この際、消費された亜鉛の質量(g)を、有効数字2桁で答えよ。
[]C, []g
- (3) Ag₂Oは、大過剰のアンモニア水を加えると錯イオンを形成して溶解する。また、[D]も大過剰のアンモニア水を加えると錯イオンを形成する。これらの錯イオンについて、それぞれ立体的な特徴が分かるように構造を図示せよ。 [],

(*脚注) 実際には、正極材料として、酸化銀粉末と導電剤である黒鉛を混合したものが、負極材料としてはアマルガム化した亜鉛粉末と電解液を混合したものが用いられている。また、セパレーターとしてはセロハンやポリプロピレンなどのフィルムが用いられている。

