

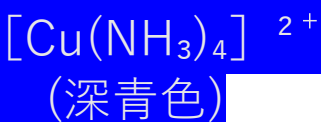
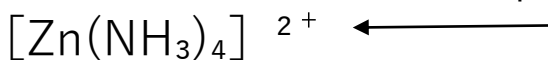
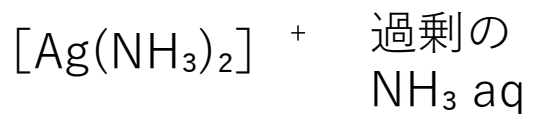
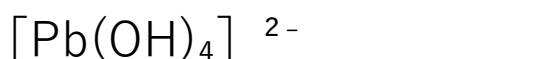
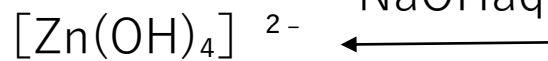
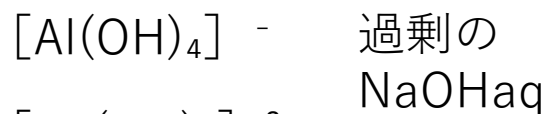
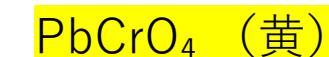
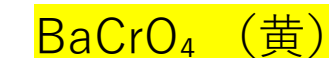
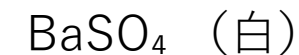
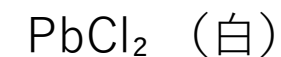
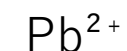
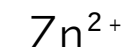
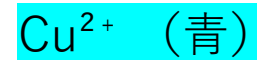
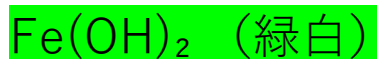
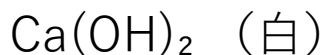
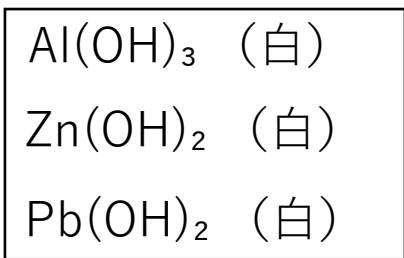
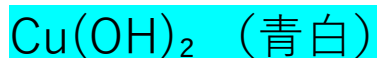
陽イオン分析

錯イオンになる

沈殿する

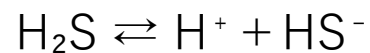
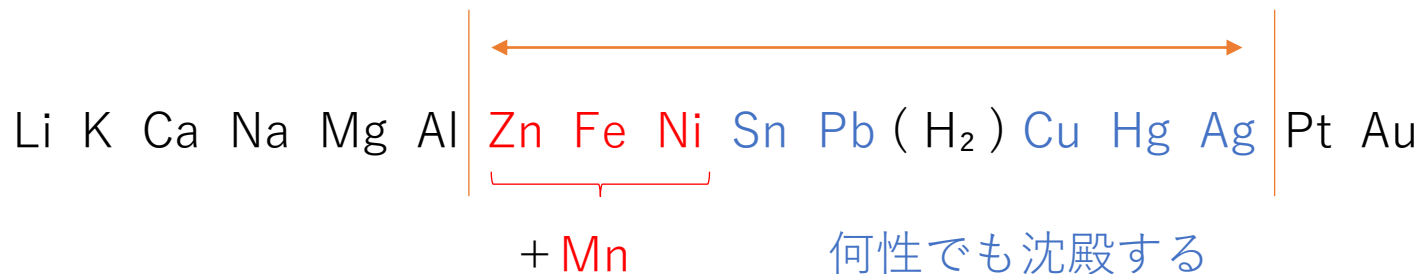
金属イオン

沈殿する

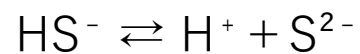


少量のOH⁻

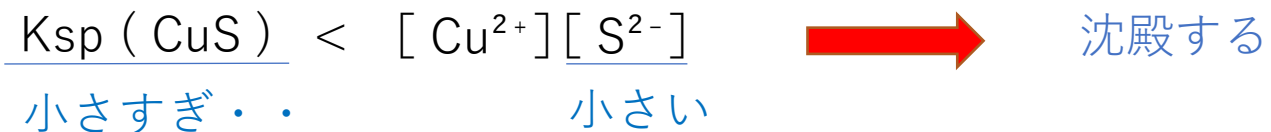
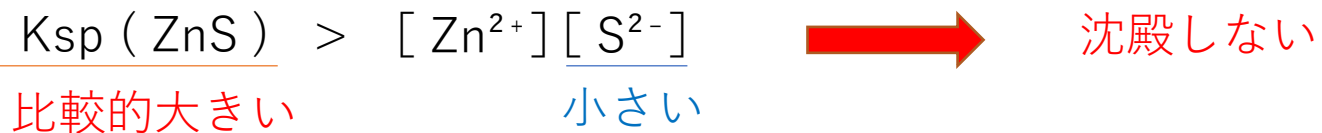
H₂Sを通じて硫化物の沈殿が生じる金属



酸性では平衡が左へ移動する



➡ [S²⁻] が小さくなる



化 学

(注意) 解答にあたって必要ならば, 次の数値を用いよ。

原子量: $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $Na = 23$, $Mg = 24$,

$S = 32$, $Cl = 35.5$, $Cu = 63.5$

ファラデー定数: $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

アボガドロ定数: $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$; 0°C の絶対温度: $T = 273 \text{ K}$

気体定数: $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

標準状態における気体 1 mol の体積: 22.4 L

第3問 次の文章を読み、問い(問1～5)に答えよ。

7種類の金属元素ア～キは、次のいずれかである。

Al, Ba, Ca, Fe, Mg, Na, Zn

- 1) エ, オ, カの単体は室温で水と反応して、強い塩基性を示す水酸化物を生成した。オ, カの水酸化物は水によく溶けたが、エの水酸化物は水に少し溶けた。
- 2) ア, イ, ウ, キの陽イオンをそれぞれ含む水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、いずれも水酸化物が沈殿した。ア, イ, ウの水酸化物の沈殿に過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、イ, ウでは無色透明な溶液になったが、アの赤褐色の水酸化物は溶けなかった。一方、アの水酸化物を加熱すると赤褐色の化合物Xが生じた。
- 3) ア, イ, ウの水酸化物に過剰のアンモニア水を加えると、ア, ウの水酸化物は溶けなかったが、イでは無色透明な溶液となった。
- 4) エ, オ, カ, キの陽イオンをそれぞれ含む水溶液に希硫酸を加えると、エ, カでは白色沈殿が生じた。

問1 イ, エ, カ, キとして最も適当なものを、次の①～⑦のうちから選べ。

イ: エ:
 カ: キ:

- ① Al ② Ba ③ Ca ④ Fe
 ⑤ Mg ⑥ Na ⑦ Zn

問2 ア～キのなかで、第3周期に属する元素を次の①～⑦のうちからすべて選び、解答番号15の解答欄にマークせよ。

- ① ア ② イ ③ ウ ④ エ
 ⑤ オ ⑥ カ ⑦ キ

問 3 イの水酸化物に、水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えて生成する化合物として最も適当なものを、次の①～⑥のうちから選べ。ただし、イの元素記号をイと表すものとする。

16

- ① $\text{Na}[\text{イ}(\text{OH})_2]$ ② $\text{Na}_2[\text{イ}(\text{OH})_2]$ ③ $\text{Na}[\text{イ}(\text{OH})_4]$
 ④ $\text{Na}_2[\text{イ}(\text{OH})_4]$ ⑤ $\text{Na}[\text{イ}(\text{OH})_6]$ ⑥ $\text{Na}_2[\text{イ}(\text{OH})_6]$

問 4 オの単体の結晶構造では、原子は立方体の中心と各頂点に位置しており、単体格子の一辺の長さは、 $4.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ である。この単体格子中に含まれる原子の数と、この結晶の密度として最も適当な数値を、それぞれ次の①～⑥のうちから選べ。

単体格子中に含まれる原子の数 17

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6

密度 18 g/cm^3

- ① 0.91 ② 0.96 ③ 1.92 ④ 2.7 ⑤ 3.6 ⑥ 5.4

問 5 化合物 X にウの単体の粉末を混ぜて点火したところ、激しく反応してアの単体と化合物 Y が生じた。化合物 Y として最も適当なものを、次の①～⑦のうちから選べ。

19

- ① Al_2O_3 ② BaO ③ CaO ④ Fe_2O_3
 ⑤ MgO ⑥ Na_2O ⑦ ZnO

第4問 次の文章を読み、問い(問1～5)に答えよ。

Ag^+ , Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の4種類の金属イオンを含む水溶液アがある。各イオンを分離するために、次の操作を行った。

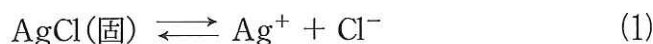
操作1：水溶液アに塩酸を加え、生じた沈殿イをろ過した。

操作2：操作1のろ液に硫化水素を通じた後、沈殿ウとろ液に分けた。

操作3：操作2のろ液を煮沸して硫化水素を追い出した後、アンモニア水を過剰に加え、生じた沈殿エをろ過した。

操作4：操作3のろ液に硫化水素を通じた後、沈殿オとろ液カに分けた。

このように、金属イオンを分離するために沈殿生成反応が利用される。また、沈殿が析出するかどうかは、溶解度積 K_{sp} から知ることができる。水に難溶性の塩化銀の飽和水溶液では、次の平衡が成り立つ。これを溶解平衡という。

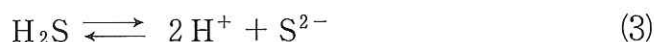


これに化学平衡の法則を適用し、 $[\text{AgCl(固)}]$ を一定とみなすと、水溶液中の銀イオンのモル濃度 $[\text{Ag}^+]$ と塩化物イオンのモル濃度 $[\text{Cl}^-]$ の積は、温度が変わらなければ一定となる。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp} \quad (2)$$

この K_{sp} を溶解度積という。AgClの沈殿を含む飽和水溶液に塩化ナトリウムを加えると、(1)式の平衡が **a** に移動してAgClの沈殿の量は **b** する。すなわち、**c** の場合、AgClの沈殿が生じる。

水溶液中に硫化水素を通じると、金属イオンを沈殿させることができる。硫化水素は、水に溶けると次のように電離する。



沈殿ウとオも難溶性の塩であり、これらの飽和水溶液でも、塩化銀と同様な溶解平衡が成り立っている。溶解度積の比較的 **d** い沈殿オは、 $[\text{S}^{2-}]$ が **e** い酸性水溶液では **f** となり **g** が、水溶液を塩基性にする、(3)式の平衡が **h** に移動して $[\text{S}^{2-}]$ が **i** くなるため、**j** となり **k**。一方、溶解度積の比較的 **l** い沈殿ウは、 $[\text{S}^{2-}]$ が **m** い酸性水溶液でも、**n** となり **o**。

問 1 Cu^{2+} イオンはどこに含まれるか。最も適当なものを、次の①～⑤のうちから選べ。

19

- ① 沈殿イ ② 沈殿ウ ③ 沈殿工
④ 沈殿オ ⑤ ろ液カ

問 2 沈殿工の色として最も適当なものを、次の①～⑥のうちから選べ。

20

- ① 淡桃色 ② 青白色 ③ 黒色
④ 暗褐色 ⑤ 黄色 ⑥ 白色

問 3 問題文中の \boxed{d} , \boxed{k} にあてはまる語句として最も適当なものを、次の①～④のうちから選べ。

d : $\boxed{21}$ k : $\boxed{22}$

- ① 沈殿する ② 沈殿しない ③ 小さ ④ 大き

問 4 問題文中の \boxed{f} , \boxed{n} にあてはまるものとして最も適当なものを、次の①～⑧のうちから選べ。

f : $\boxed{23}$ n : $\boxed{24}$

- ① $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{\text{sp}}$ ② $[\text{Al}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 > K_{\text{sp}}$
③ $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}$ ④ $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}$
⑤ $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_{\text{sp}}$ ⑥ $[\text{Al}^{3+}]^2[\text{S}^{2-}]^3 < K_{\text{sp}}$
⑦ $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] < K_{\text{sp}}$ ⑧ $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] < K_{\text{sp}}$

問 5 次の記述のうち誤っているものを、次の①～⑧のうちから2つ選び、解答番号25の解答欄にマークせよ。

25

- ① 塩化銀の飽和水溶液の濃度が $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のとき、この温度での塩化銀の溶解度積は $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。
- ② Ag_2S , MnS , FeS はいずれも中性～塩基性溶液でのみ沈殿する。
- ③ アンモニア水に塩化アンモニウムを加えると、溶液の塩基性が弱まる。
- ④ 塩化銀の沈殿を含む飽和水溶液に硝酸銀を加えると、塩化銀の沈殿は増加する。
- ⑤ 塩化ナトリウムの飽和水溶液に濃塩酸を加えると、塩化ナトリウムの結晶が析出する。
- ⑥ 硫酸バリウムの沈殿を水で洗うよりも、希硫酸で洗浄するほうが、硫酸バリウムは溶けにくくなる。
- ⑦ 塩化銀の沈殿を含む飽和水溶液にアンモニア水を加えると、塩化銀の沈殿は溶解する。
- ⑧ 溶解度積の大きい塩ほど、その塩は沈殿しやすい。

2 次の文を読み、下の問1～問3に答えよ。

それぞれ異なる1種類の塩を含む5つの水溶液A～Eを用いて、次の実験1～5を行った。ただし、塩は、 AgNO_3 、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ 、 BaCl_2 、 CuSO_4 、 KI 、 NaCl 、 Na_2CrO_4 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnCl_2 のいずれかである。

実験1 水溶液A～Eに、それぞれアンモニア NH_3 水または水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を少量加え、さらに過剰量を加えると、水溶液A～Cでは次表のように変化した。一方、水溶液DおよびEでは、いずれも沈殿が生じなかった。

		水溶液A	水溶液B	水溶液C
NH_3 水	少量	白色沈殿	褐色沈殿	白色沈殿ア
	過剰量		沈殿の溶解 (a)	
NaOH 水溶液	少量	白色沈殿	褐色沈殿	白色沈殿
	過剰量	沈殿の溶解		沈殿の溶解 (b)

実験2 水溶液AおよびBにそれぞれ希塩酸を加えると、いずれも白色沈殿が生じた。これらの液を加熱すると、Aでは白色沈殿イが溶け、Bでは白色沈殿は溶けなかった。

実験3 水溶液Dに炭酸水を加えると、白色沈殿が生じた。また、水溶液Dに希硫酸を加えると、白色沈殿ウが生じた。

実験4 水溶液Aを、水溶液B～Eにそれぞれ加えると、CとDでは白色沈殿が生じ、Eでは黄色沈殿が生じ、Bでは沈殿が生じなかった。

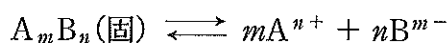
実験5 水溶液Bを、水溶液A、C、DおよびEにそれぞれ加えると、Dでは白色沈殿が生じ、Eでは黄色沈殿が生じ、AとCでは沈殿が生じなかった。

問 1 水溶液A～Eに溶けている塩を次の(1)～(9)から選び、それぞれ番号で答えよ。

- | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| (1) AgNO_3 | (2) $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ | (3) BaCl_2 |
| (4) CuSO_4 | (5) KI | (6) NaCl |
| (7) Na_2CrO_4 | (8) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | (9) ZnCl_2 |

問 2 実験1の表中の下線部(a)および(b)について、沈殿が溶解する化学反応式をそれぞれ完成せよ。

問 3 一般式 A_mB_n で表される難溶性塩が、次のような溶解平衡



にあるとき、温度が変わらなければ、 $K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ は常に一定に保たれる。ただし、 $[A^{n+}]$ と $[B^{m-}]$ は、溶解状態にある各イオンのモル濃度を表している。

溶解平衡に関する次の問(i)および(ii)に答えよ。

(i) K_{sp} の名称を記せ。

(ii) 難溶性塩の飽和水溶液の濃度を c (mol/L) とすると、実験で生じた沈殿ア～ウに対応する難溶性塩の K_{sp} は、どのように表されるか。正しいものを次の(1)～(9)から選び、それぞれ番号で答えよ。ただし、同じ番号を何度用いてもよい。

- | | | |
|------------|-------------|-------------|
| (1) $2c$ | (2) c^2 | (3) $4c^2$ |
| (4) c^3 | (5) $4c^3$ | (6) $8c^3$ |
| (7) $8c^4$ | (8) $16c^4$ | (9) $27c^4$ |