

発展例題 13-1

【問題文】

ハロゲンは、多くの元素の単体と反応してハロゲン化物をつくる。たとえば、銅線を熱して塩素中に入れると、激しく反応して塩化銅(II)を生じる。この反応では、銅と塩素の間で電子の授受が行われており、塩素は ア 剤、銅は イ 剤としてはたらいっている。また、塩素が水に溶けると、強い酸化力を有する ウ が生成する。このことを利用して、塩素は殺菌・漂白剤として用いられる。

① 殺菌剤や漂白剤として用いるさらし粉は、塩素を粉末状の水酸化カルシウムに吸収させて得られる。② このさらし粉に塩酸を加えると気体が発生する。さらし粉を用いると、さまざまな気体が発生させることができる。③ 弱アルカリ性にした塩化アンモニウム水溶液にさらし粉水溶液を加えると気体の窒素が発生し、④ 過酸化水素を含む弱アルカリ性水溶液に次亜塩素酸水溶液を加えると、気体の酸素が発生する。

さらし粉を溶かした水溶液に、十分量のヨウ化カリウム水溶液を加えた後に、酢酸水溶液を加えると エ が遊離し、これが過剰のヨウ化カリウムにより溶解し オ 色の溶液になる。この遊離した エ の量をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定することによって、さらし粉の酸化有効成分である次亜塩素酸イオンを定量することができる。

(1) 文中の空欄 ア から オ に入る適切な語句を記せ。

(2) 下線部①、②の化学反応式をそれぞれ記せ。

(3) 下線部②について、気体の塩素は酸化マンガン(IV)に濃硫酸を加えて加熱することによっても発生させることができた。この反応の化学反応式を記せ。

(4) 下線部③、④をイオン反応式で記せ。ただし、これらの反応では気体の塩素は発生しなかったとする。また、③の反応物としては NH_4^+ と ClO^- 、④の反応物としては H_2O_2 と ClO^- を登場させよ。

(5) 次の(a)~(e)のうち、ハロゲン元素の原子番号が大きくなるにつれて順に大きくなるものをすべて選び、記号で答えよ。

- (a) 単体の酸化力 (b) 電気陰性度 (c) 水素化物の沸点
(d) 単体の沸点 (e) 1価の陰イオンのイオン半径

(6) ハロゲンの単体の酸化力について、次の(i)~(iii)に答えよ。

(i) ハロゲン化物イオンを含む水溶液にハロゲン単体を加える実験を行った。次の(a)~(c)の中で、反応が起こる組み合わせを選び、その記号と、起こる反応の化学反応式を記せ。

- (a) KCl 水溶液と I_2 (b) KBr 水溶液と I_2 (c) KBr 水溶液と Cl_2

(ii) KCl 、 KBr 、 KI の混合物の水溶液を炭素電極を用いて電気分解したとき、陰極、陽極ではじめに発生する物質(イオンは除く)をそれぞれ化学式で記せ。

(iii) 酸化力の違いにより、ハロゲンの単体は水との反応性が異なる。フッ素と塩素について、水との反応の化学反応式をそれぞれ記せ。

(7) ハロゲン化水素について、次の(i)、(ii)に答えよ。

(i) HF 、 HCl 、 HBr は、フッ化カルシウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウムに対してそれぞれ濃硫酸を加えて加熱することで得られる。これら3つの反応の化学反応式をすべて記せ。

(ii) 一方で、 HI はヨウ素と水の混合物に冷却しながら赤リンを加えると、リン酸とともに生成することが知られている。この反応の化学反応式を記せ。

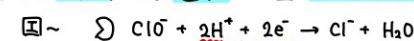
(8) ハロゲン化銀について、次の(i)~(iii)に答えよ。

(i) AgF 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI のうち、水に可溶なものの化学式を記せ。

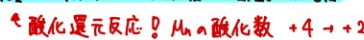
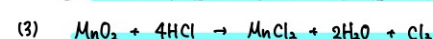
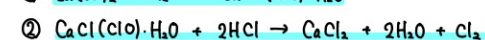
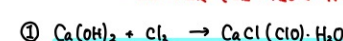
(ii) AgF 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI から(i)で答えたものを除いたハロゲン化銀について、固体の色をそれぞれ記せ。

(iii) AgF 、 AgCl 、 AgBr 、 AgI から(i)で答えたものを除いたハロゲン化銀について、アンモニア水溶液に溶解しないものの化学式を記せ。

(1) ①: 酸化 ②: 還元 ③: 次亜塩素酸



(2) さし粉: Cl_2 を固体にして保管しているイメージ



(4) ☆未知反応に対するアプローチ

① 反応物・生成物が全て⑤ ⇒ 解けること例、未定係数法

② “ 全て⑤という訳ではない (分からないならすぐ逃げる)

酸化数変化した元素は? ⑤: ②-1へ ⑥: ②-2へ

②-1: 酸化還元反応: 半反応式を立てて組み立てる

・酸化されている原子を見たら…相手の②を探す

・還元されている原子を見たら…相手の①を探す

・(難) 酸化還元の相手がいない…自己酸化還元?

②-2: (ルイス)酸・塩基反応: 以下のいずれかに当たるかcheck

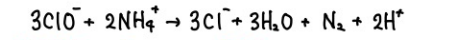
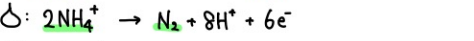
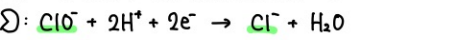
・プレンスターの酸塩基、沈殿形成、錯体形成ペア確認

※見慣れない原子は、周期表の1つ上の原子から類推

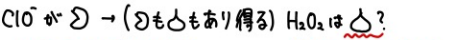
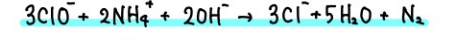
※最後に、液性条件/起こりやすい反応が残っていないかcheck

③ ClO^- が② $\rightarrow \text{NH}_4^+$ が①? ⇒ 半反応式書いてみる

・確かに、 NH_4^+ が N_2 へ、酸化数④: ①



④ ClO^- が② \rightarrow (②も①もあり得る) H_2O_2 は①? ⇒ 半反応式書いてみる 確かに O_2 発生して?



(5) (a): $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ or \times

(b): $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ or \times

(c): $\text{HF} \gg \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ or \times ※金属・イオン結晶は話は別

(d): ☆分子結晶における融点・沸点比較

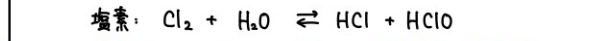
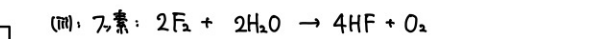
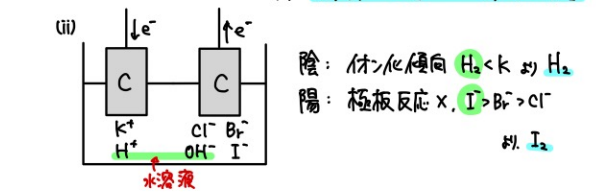
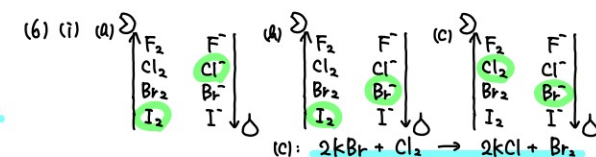
①: 分子間水素結合あり > 極性分子 > 無極性分子 (結合の極性有) > 無極性分子 (結合の極性無)

②: ①の条件同じとき、分子量④ \rightarrow 分子間力④

③: ①②も同じとき、直鎖状 > 枝分かれ状

今回は④or、 F_2 (g) < Cl_2 (g) < Br_2 (l) < I_2 (s) $\rightarrow \text{O}$

(e): 最外殻を比較: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- \dots \text{O}$ 以上、(d),(e)

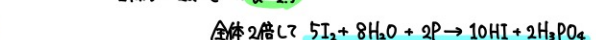
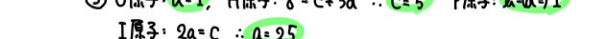
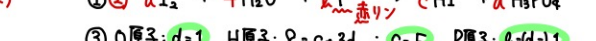
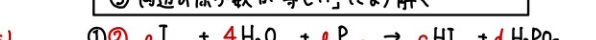
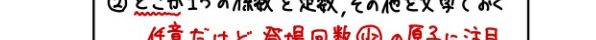
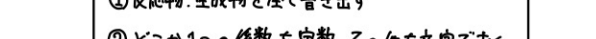
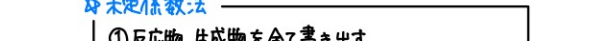
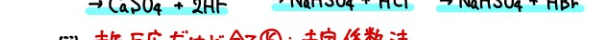
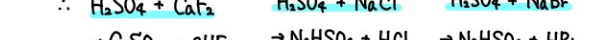
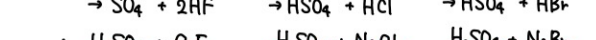
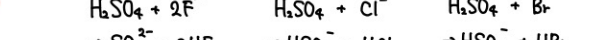
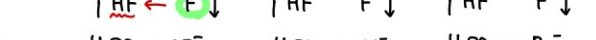
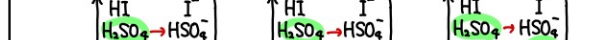


(7) (i) 濃 H_2SO_4 には、 H_2O はほぼ含まれない? (結果は暗記?)

※もし H_2O が含まれていた5..? $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^-$ $\text{HCl} \leftarrow \text{Cl}^-$ $\text{H}_3\text{O}^+ \leftarrow \text{H}_2\text{O}$

⇒ Cl^- も強い塩基である H_2O が反応するので、 HCl が生じない。

※ HI だけは、矢印図的に“左下・右上”のペアになるので、 HCl などと同じ方法だと不可。



発展例題 13-2

【問題文】

《特に重要な設問を★で示したので、学習の目安とされたい。》

19世紀末、レイリーとラムゼーは乾燥させた空気から酸素と二酸化炭素を除去して作った大気窒素の密度が、①亜硝酸アンモニウムの分解などで化学的に製造した化学窒素（純粋な窒素）の密度よりもわずかに大きいことを確かめた。②大気窒素に赤熱したマグネシウムを加えた後、さらにいくつかの操作を行うことで、最終的に完全に窒素を除去したところ、反応性の低い気体が残った。この気体こそ、現在ではアルゴンとして知られている気体である。この実験に関して、以下の問いに答えよ。

(1)★①および②で起こる変化をそれぞれ化学反応式で表せ。

上記の実験を様々な条件で追試した。この実験に関する以下の問いに答えよ。なお、それぞれの設問において使用してよい値は、その設問で与えられている数値と、標準状態（0℃、 1.013×10^5 Pa）の気体 1 mol の体積が 22.4 L であることのみとし、他の設問で与えられた数値や、問題文中に与えられていない定数値（気体定数など）を用いてはならない。特に断りのない限り、解答は有効数字 3 桁で記せ。

(2) 化学窒素とアルゴンの密度を標準状態で測定すると、それぞれ 1.2498 g/L、1.7842 g/L であった。②の操作の結果得られた、窒素とアルゴンが体積割合でそれぞれ 10.0%、90.0% 含まれる混合気体の平均分子量を求めよ。

(3) 化学窒素とアルゴンの密度を標準状態で測定すると、それぞれ 1.2498 g/L、1.7842 g/L であった。②の操作の結果得られた混合気体の平均分子量は 36.526 であったという。混合気体中のアルゴンの体積割合（百分率）を求めよ。

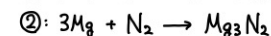
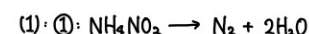
(4)★乾燥空気から酸素と二酸化炭素を除去すると、21.0% の体積収縮があった。こうして得られた大気窒素と、化学窒素の密度をどちらも標準状態で測定すると、それぞれ 1.25689 g/L、1.25060 g/L であった。アルゴンの原子量を 39.95 として、この大気窒素に含まれていたアルゴンの体積割合（百分率）を求めよ。さらに、元の乾燥空気中でのアルゴンの体積割合（百分率）を有効数字 2 桁で求めよ。

(5)★化学窒素、アルゴン、水素の密度をある温度下で十分放置して測定すると、それぞれ 1.1358 g/L、1.6214 g/L、 8.1735×10^{-2} g/L であった。水素の分子量を 2.00 とするとき、②の操作の結果得られた、窒素とアルゴンが体積割合でそれぞれ 20.0%、80.0% 含まれる混合気体の平均分子量を求めよ。

(6)★化学窒素より大気窒素の密度が 0.502% 大きかった。窒素とアルゴンの原子量として 14.0 と 39.9 を用いるとき、この大気窒素に含まれるアルゴンの体積割合（百分率）を求めよ。

(7) ②の操作の結果得られた混合気体の密度が化学窒素よりも 8.57% 大きく、ここに含まれる窒素が体積割合で 80.0% であるとき、アルゴンの原子量を求めよ。ただし、窒素の原子量は 14.0 であるとせよ。

(8) 窒素とアルゴンの原子量がそれぞれ 14.0 と 39.9 であり、②の操作の結果得られた混合気体に含まれる窒素が体積割合で 90.0% のとき、純粋な窒素の密度と比較してこの混合気体の密度は何倍か。有効数字 5 桁で答えよ。

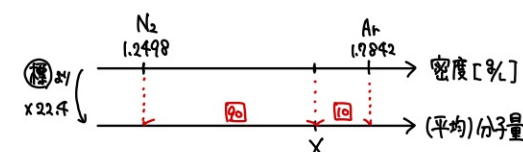


(2) ☆レイリー-ラムゼー問題

① 密度と分子量の数直線を 2 本描く。

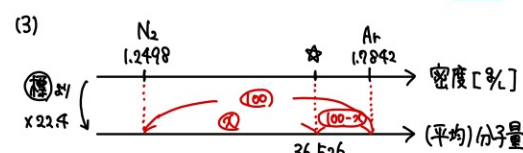
② 密度と分子量の関係を求める

③ 求めたいものを計算 ※桁落ちに注意



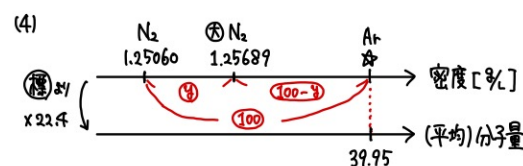
上図より、

$$X = \left\{ 1.7842 - (1.7842 - 1.2498) \times \frac{10}{10+90} \right\} \times 22.4 \approx 38.8$$



$$\star = \frac{36.526}{22.4} = 1.6306$$

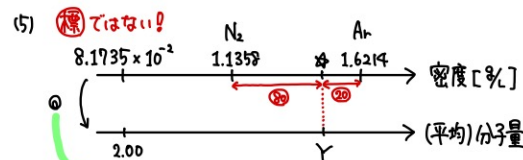
$$\frac{X}{100} = \frac{1.6306 - 1.2498}{1.7842 - 1.2498} \therefore X \approx 71.3\%$$



$$\star = \frac{39.95}{22.4} = 1.7834$$

$$\frac{Y}{100} = \frac{1.25689 - 1.25060}{1.7834 - 1.25060} \therefore Y \approx 1.18\%$$

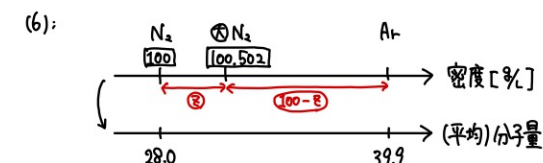
または $\frac{79.0}{100} \times \frac{1.18}{100} \times 100 \approx 9.3 \times 10^{-1}\%$



まず、 $\star = \frac{2.00}{8.1735 \times 10^{-2}} = 24.4693 \approx 24.469$

$$\star = 1.6216 - (1.6216 - 1.1358) \times \frac{20}{20+80} = 1.5242 \approx 1.524$$

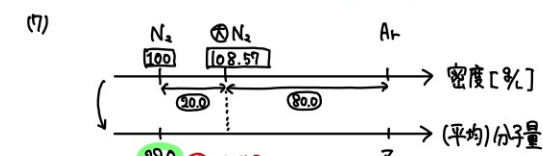
$$Y = 1.524 \times 24.469 \approx 37.3 \text{ g/mol}$$



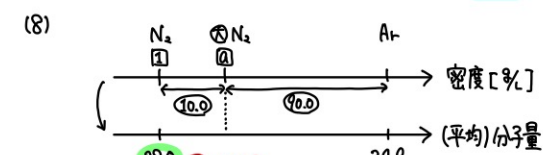
②を2通りで表現

$$28.0 \times \frac{0.502}{100} = (39.9 - 28.0) \times \frac{X}{100}$$

$$\therefore X = 1.18\%$$



$$Z = 28.0 + 28.0 \times \frac{8.57}{100} \times \frac{20.0 + 80.0}{20.0} \approx 40.0$$



$$\frac{A}{1} = \frac{28.0 + (39.9 - 28.0) \times \frac{90.0}{100}}{28.0}$$

$$\therefore A = 1.0425$$