

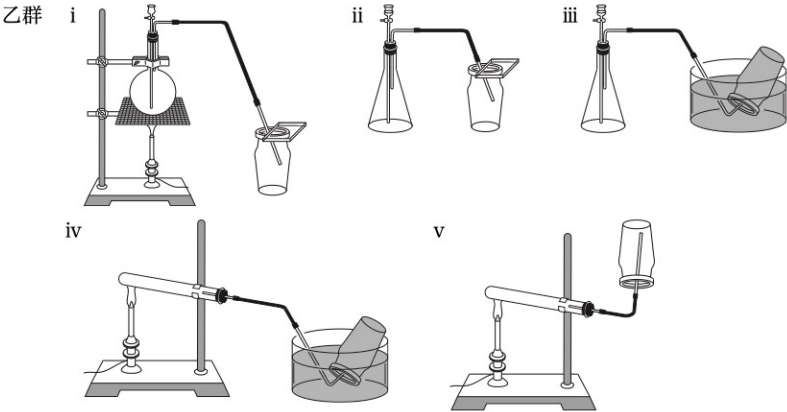
発展例題 17-1

【問題文】

5種類の無色の気体 A, B, C, D, E を別々に容器に入れた。各容器を温め、これらの気体の臭いをかいだ。気体 A は腐卵臭が、
気体 B と D は刺激臭があった。また、気体 E は無臭であった。
次に、リトマス紙 * を容器に入れたところ、気体 A と D の中では青色リトマス紙が赤に変色し、気体 B の中では赤色リトマス紙
が青に変色した。また、気体 C と E の中ではリトマス紙の変色は観察されなかった。
(1) 気体 C は空気に触れると無色から赤褐色に変わり、この赤褐色の気体は刺激臭があり、青色リトマス紙を赤に変色させた。気体
B と空気の混合物を 800℃ に加熱した白金の金網に触れさせたところ、気体 C と水が生じた。気体 E は金属ナトリウムを常温で水
と反応させると生じた。気体 A は実験室では金属イオンの分離に、気体 B は肥料の原料に使われている。気体 C と D は今日社会問
題となっている酸性雨の原因物質と考えられている。(2) 気体 E は地球環境を汚さない新たなエネルギー源として注目されている。 *
リトマス紙は湿らせてある。

- 問1 気体 A, B, C, D, E の化学式を、それぞれ記せ。
問2 気体 A, B, C, D, E それぞれを発生させるとき、必要な試薬の組み合わせを甲群(a)~(e)から、発生および捕集に必要な最も
適当な装置を乙群 i ~ v から1つずつ選べ。ただし、同じものを反復して選んでもよい。

- 甲群 (a) 希塩酸と亜鉛 (b) 濃硫酸と銀 (c) 希硫酸と硫化鉄(II)
(d) 希硝酸と銅 (e) 塩化アンモニウムと水酸化カルシウム



- 問3 文中の下線部(1)の反応を、化学反応式で記せ。
問4 文中の下線部(2)について、この理由を、液化天然ガス（メタンなど）と比較して、2行で記せ。

※ 難しい問題ですが、ポイントを拾っていきましょう！
☆ 気体(や、陽イオン)の決定
強い(≠specific)条件を見つけ出す(以下、○でマークした)
☆ 気体の臭い
酸性・塩基性…刺激臭 [例外] CO₂: 無臭, H₂S: 腐卵臭
中性…無臭 [例外] O₃ (ニンニク臭 or 特異臭)
☆ 気体の液性
酸性 - HCl, Cl₂, NO₂, SO₂, CO₂, H₂S など
塩基性 - NH₃

その他、細かい知識たち
酸性雨の原因… NO_x, SO_x (SO₂は液体)
肥料の原料: 窒素(NH₃), リン(H₃PO₄), カリウム(K)
問1: A: H₂S (腐卵臭),
B: NH₃ (赤リトマス紙を青変=塩基性)
C: NO (空気にふれて赤褐色)
D: SO₂ (これだけやけに難しい.. 消去法)
E: H₂ (水とNaの反応で発生)
問2: i - 液・液 or 液・固, 加熱○, 水に可溶で空気より重い
ii - 液・液 or 液・固, 加熱×, 水に可溶で空気より重い
iii - 液・液 or 液・固, 加熱×, 水に不溶
iv - 固・固, 加熱○ (固・固は必ず), 水に不溶
v - 固・固, 加熱○ (固・固は必ず), 水に可溶で空気より軽い

※ 水に不溶とは..?
☆ 極性の有無の判定
・ 結合の極性…異なる原子間であれば
→ 区別する! 必ず生じる
・ 分子の極性…結合の極性のベクトル和が
ゼロにならないとき生じる

極性	結合	N ₂	CO ₂	NH ₃
	分子	×	○	○
		×	×	○

ここまで含めること!!

原料	加熱	極性	水に可溶
A (H ₂ S): (c) [FeS(s) + 希H ₂ SO ₄ (l)]	×	重	○
B (NH ₃): (e) [NH ₄ Cl(s) + Ca(OH) ₂ (s)]	○	軽	○
C (NO): (d) [希HNO ₃ (l) + Cu(s)]	×	重	×
D (SO ₂): (a) [濃H ₂ SO ₄ (l) + Ag(s)]	○	重	○
E (H ₂): (b) [HCl(l) + Zn(s)]	×	軽	×

- 問3: 2NO + O₂ → 2NO₂
問4: 燃焼させてもCO₂が生じない (なぜCO₂はダメなの?)
CO₂は温室効果がある

発展例題 17-2

【問題文】

無機化合物 **A** ～ **F** をそれぞれ一つずつ含む6種類の水溶液がある。**A** と **B** は常温では気体である。それぞれの水溶液は、**A** では1価の強酸、**B** では2価の弱酸、**C** では2価の強酸である。一方、**D** は常温では固体であり、その水溶液は1価の強塩基である。また、**D** の水溶液の炎色反応は黄色を示した。**E** は常温では気体であり、その水溶液は1価の弱塩基である。**F** は酸化数 +6 の遷移元素を含むカリウム塩であり、塩化ナトリウム水溶液の硝酸銀水溶液による沈殿滴定の指示薬としても利用されている。**F** の水溶液は黄色を示すが、⁽¹⁾この溶液は酸性にすると橙赤色に変わり、⁽²⁾塩基性にすると再びもとの黄色に戻る事が知られている。

6本の試験管に (a) の金属イオンを含む水溶液を適量取り、それぞれの試験管に上記の6種類の水溶液を加えたところ、次のような変化が観察された。

A の溶液を加えたところ、白色沈殿 ① が生成した。この試験管を沸騰水中で加熱したところ、白色沈殿は溶解し無色透明の溶液となったが、冷却したら再び白色沈殿が析出した。次に、少量の硝酸で完全に酸性にしてから **B** の溶液を加えた試験管では、黒色沈殿 ② が生成した。**C** の溶液を加えた試験管では、白色沈殿 ③ が析出するのがみられた。**D** の溶液を加えた試験管でも、白色沈殿 ④ が生成したが、⁽³⁾さらに **D** の溶液を加えていくと白色沈殿は溶解した。**E** の溶液を加えた試験管でも、白色沈殿 ④ が生成したが、**E** の溶液を過剰に加えても沈殿は溶解しなかった。**F** の溶液を加えた試験管では、鮮やかな黄色沈殿 ⑤ が見られ、溶液の色も黄色であった。

次に (b) , (c) , (d) の3種類の金属イオンを含む水溶液に関して、これら3種類の金属を分離するために、以下のような操作を行った。

3種類の金属イオンを含む無色透明の水溶液の適量を試験管に取り、まず **A** の溶液を加えると (b) が白色沈殿 ⑥ として沈殿した。**A** の溶液をそれ以上白色沈殿が生成しなくなるまで十分に加えた後、この (b) を含む沈殿をろ過により (c) , (d) を含むろ液と分離した。⁽⁴⁾この白色沈殿を試験管に適量取り、**E** の溶液を加えてガラス棒で十分にかき混ぜたところ、沈殿は完全に溶解し、無色透明の溶液となった。次に、(c) と (d) を含むろ液を別の試験管に適量取り、**B** の気体を通したところ、黄色沈殿 ⑦ が生成した。このとき、(c) は、**B** と完全に反応して沈殿しており、(d) は溶液中に完全に溶解している。沈殿と溶液を分離し、この溶液を2本の試験管にそれぞれ適量取り、一方には、そのまま **E** の溶液を加えたところ、中性付近の pH 領域で白色沈殿 ⑧ が生成した。もう一つの試験管は、溶液をガラス棒でかき混ぜながら十分に煮沸した後、常温まで冷却してから、同様に **E** の溶液を加えたが、溶液の pH が中性付近になっても、溶液に沈殿生成などの変化は見られなかった。

問1 化合物 **A** ～ **F** を化学式で記せ。

問2 沈殿①～⑧を化学式で記せ。

問3 金属(a)～(d)の名称を記せ。

問4 下線部(1)～(4)のイオン反応式を記せ。

使いやすい(強い)条件からスキャン!

第1段落 D: Na^+ , 1価の強塩基: NaOH ?

E: 1価の弱塩基, 気体: NH_3 ?

F: モーリ法 の指示薬: K_2CrO_4 ?

第3段落

加熱でとける白沈は PbCl_2 が有名.

⇒これで矛盾ないか check

・ (a): Pb^{2+} , ①: PbCl_2 , A: HCl B: H_2S (1段落目 A: 1価強酸 B: 2価弱酸)
②: PbS 黒色沈殿は硫化物 疑う!

・ 2価の強酸, かつ Pb^{2+} と白沈: $\text{C: H}_2\text{SO}_4$, ③: PbSO_4

・ Pb^{2+} と NaOH : ④: $\text{Pb(OH)}_2 \rightarrow [\text{Pb(OH)}_4]^{2-}$

・ Pb^{2+} と NH_3 : ④: $\text{Pb(OH)}_2 \rightarrow$ 再溶解 x

・ Pb^{2+} と K_2CrO_4 : ⑤: PbCrO_4

第5段落

A (HCl) と白沈: ⑥: AgCl , (a): Ag^+

Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , As^+ のうち Pb^{2+} は既出, Hg_2^{2+} は L?

☆煮沸・何の気体を追い出したか check! (逆に煮沸 x ⇒ 追い出して

☆ H_2S : 酸性を特に check いないかも?)

A (HCl) 存在下で B (H_2S) と黄沈: ⑦: CdS , (c): Cd^{2+}

↑ 酸性
B (H_2S) 存在下で E (NH_3): ⑧: ZnS と白沈ゆえ ZnS ?

↑ ⑧
A も残ってるかも? → 説明⑧
(d): Zn^{2+}
⑧: ZnS

E (NH_3) のみ. 中性付近では沈殿生じない (確かに正しい)

【補足】なぜ NH_3 加えてるのに中性?

(ex). Zn^{2+} の加水分解で H^+ が放出されているため

問1~問3: 上の通り

問4: (1): $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

(2): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ← (1)の両辺に 2OH^- 足す

(3): $\text{Pb(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Pb(OH)}_4]^{2-}$

(4): イオン反応式に注意!

☆ 化学反応式とイオン反応式

化学反応式... 全てのイオンをくっつける
イオン反応式... (ほぼ) 100% 電離しているもののみイオン,
(沈殿しないイオン結晶・強酸/塩基) それ以外はくっつける
※ 化学反応式が分かっている時は,
① 化学反応式 → ② 電離するもののみイオンに

錯イオンを作る反応は.

$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag(NH}_3)_2]^+$

Ag^+ は AgCl として沈殿しているのを、両辺 Cl^- を足して,

$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag(NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

発展例題 17-3

【問題文】

次の薬品群(1)～(5)において、それぞれ試薬の入った3つの試薬びんがある。それらは薬品名 A、B および C が書かれたラベルがはがれており、試薬びんの内容物（以下、未知試薬と呼ぶ）とラベルとの対応が見つからない。そこで、各薬品群ごとに記載されている実験方法により、検出試薬の中から適当なものを1つだけ選び、その反応などをもとに試薬びんに正しいラベルを付け直したい。

判別には次の事項を組み合わせて利用することができるが、他の事項では区別できないものとする。なお、色については、微妙な差を判別に利用しない。

- 1. 未知試薬の色。水和物の結晶の色は、その結晶に含まれる陽イオンが水溶液中で示す色を濃くしたものと考えてよい。
- 2. 未知試薬を水に溶かして得られる溶液の色
- 3. 検出試薬を加えたときにみられる以下の事項
 - a. 色の変化
 - b. 気体の発生とその色およびにおい
 - c. 生成する沈殿の色

次の例にならって、すべての未知試薬を区別する目的に最も適したものを検出試薬の中から1つ選び、その記号を記せ。与えられた検出試薬の中の1種類だけではすべての未知試薬とラベルとの対応をつけられない場合には、(エ)を記せ。

例： 未知試薬：A $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ B $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ C $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
実験方法：未知試薬を水に溶かし、検出試薬（水溶液）との反応を見る
検出試薬：(ア) NaOH (イ) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (ウ) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
未知試薬 A およびその水溶液の色は、黄褐色である。未知試薬 B および C はそれぞれ緑色および青緑色であり、それらの水溶液の色はいずれも淡緑色であるから、両者を明確に判別できない。したがって、検出試薬により B と C のみを区別できればよい。B と C のいずれも、(ア)により白色沈殿を、また(イ)により濃青色の沈殿を生じるので、これらでは両者を区別できない。(ウ)では C だけが BaSO_4 を沈殿する。したがって、(ウ)を用いれば3つの未知試薬を明確に区別することができるので、(ウ)を記す。

薬品群(1) 未知試薬：A $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ B $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ C CuSO_4
実験方法：未知試薬を水に溶かし、検出試薬（水溶液）との反応をみる
検出試薬：(ア) AgNO_3 (イ) Na_2CO_3 (ウ) Na_2SO_4
薬品群(2) 未知試薬：A 希塩酸 B 濃硝酸 C 希硫酸
実験方法：液体未知試薬に検出試薬を加えて、反応をみる
検出試薬：(ア) 亜鉛粒 (イ) 銅片 (ウ) 鉄片
薬品群(3) 未知試薬：A Na_2CO_3 B $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ C $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
実験方法：未知試薬を水に溶かし、検出試薬（水溶液）との反応をみる
検出試薬：(ア) HCl (イ) NaOH (ウ) MgCl_2
薬品群(4) 未知試薬：A $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ B AgNO_3 C ZnCl_2
実験方法：未知試薬を水に溶かし、検出試薬との反応をみる
検出試薬：(ア) NaOH 水溶液 (イ) H_2S （アルカリ性条件下） (ウ) NaCl 水溶液
薬品群(5) 未知試薬：A KI B CH_3COONa C $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
実験方法：未知試薬を水に溶かし、検出試薬（水溶液）との反応をみる
検出試薬：(ア) Na_2SO_4 (イ) アンモニア水 (ウ) H_2O_2 （塩酸酸性）

この問題は何か難しい？

- ・区別方法：細かい知識を要求するので難しい(が、判別方法⑤)
- ・未知試薬の陰イオン - 検出試薬の陽イオン
〃 陽イオン - 〃 陰イオン の2通り判別
- ・何の反応？「酸化還元」「(ルイスの)酸・塩基」両方あり

(1)： Cは水に溶かすと 青色。 A・Bは無色
あとは、(陰イオンは Cl^- と共通ゆえ) Ba^{2+} と Mg^{2+} を区別する
※だけど、陰イオン無視してダメ。例えば Ba^{2+} と Mg^{2+} を区別するためには SO_4^{2-} が挙がるが、陽イオンと Cl^- が白沈沈作たら、「どちらも白沈」となってしまう、区別不可。
そのためにも SO_4^{2-} 加えればOKで、 Na^+ は沈殿作らない。
(ウ)

(2) 希 HCl と 希 H_2SO_4 は「 H^+ を与えるもの」なので区別不可。
(エ)

(3) 結晶や水溶液は無色。
(ア)： Aは CO_2 の気泡、B、Cは何も起こらない.. X
(イ)： Aは何もなし、Bは NH_3 の気泡、Cは $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白沈
(ウ)： Aは MgCO_3 の白沈、B、Cは何も起こらない.. X

(4)： 結晶や水溶液は無色。
(ア)： AとCはそれぞれ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白沈。(or再溶解)
Bは Ag_2O の褐沈。.. X
(イ)： S^{2-} 沈殿はカラフル！
Aは沈殿X、Bは Ag_2S の黒沈、Cは ZnS の白沈。
(ウ)： Bは AgCl の白沈、AとCは沈殿X

(5)： Cは淡緑色、A、Bは無色
(ア)(イ)共に何も起きない.. X
(ウ)： O_2 か I^- を酸化して I_2 生じて I_2^- (褐色)に。