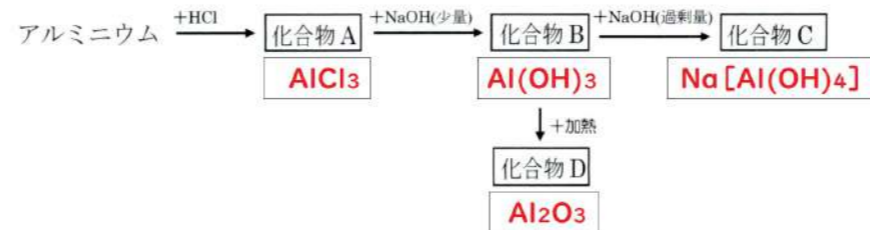


13. アルミニウムに関する文を読んで、設問に答えよ。

周期表の(㉗ **13**)族に属するアルミニウムは、地殻の構成元素として、酸素、(㉗ **ケイ素**)に次いで多く存在し、単体は(㉗ **銀白**)色の軟らかい軽金属で、(㉗ **展**)性・延性に富み、電気・熱の(㉗ **伝導**)性もよい。アルミニウムは、原料鉱石の(㉗ **ボーキサイト**)から得た酸化物である(㉗ **アルミナ**)を氷晶石とともに(㉗ **熔融塩(融解塩)電解**)して製造される。アルミニウムを大気中に放置すると、表面に(㉗ **酸化アルミニウム**)の被膜を生じ内部を保護する。このような状態を(㉗ **不動態**)といい、これを用いた製品を(㉗ **アルマイト**)という。

問2 下図はアルミニウムとその化合物の反応を示した。



【知識】



問3 文中の氷晶石の化学式を示し、この氷晶石を用いる理由を簡潔に説明せよ。

化学式; Na_3AlF_6

理由; **アルミナ Al_2O_3 を本来の融点よりもかかない低い温度で溶融させるため。**

問4 ドイツ人のウィルム博士により発明され、航空機や電車の車体に用いられてきたアルミニウムを主成分とした合金の名称は何か。この合金に用いられているアルミニウム以外の主な金属を、3つ元素記号で答えよ。

名称; **ジュラルミン**

主な金属; **Cu, Mg, Mn**

【知識】

	組成	特徴	用途
ジュラルミン	Al, Cu, Mg, Mn	軽い、高強度など	各種構造材料
黄銅	Zn, Cu	加工性に優れるなど	硬貨、板材、棒材
青銅	Sn, Cu	加工性に優れるなど	硬貨、ブロンズの像
はんだ	Sn, Pb	低融点など	金属の接合

14. 以下の文章を読み、下記の問1～問9に答えよ。

周期表で、第(ア4)周期の3族から11族に現われる、鉄、マンガン、銅は、(イ遷移)元素といわれ、いろいろな酸化数を示すことが多い。例えばマンガンは、(a)過マンガン酸カリウム[KMnO_4]中では(ウ+7)価であり、(b)マンガン酸イオン[MnO_4^{2-}]では(エ+6)価、酸化マンガン(IV)中では(オ+4)価である。

【知識】

遷移元素(遷移金属)の特徴

- ① 同族のみならず、同一周期方向でも性質がよく似ている。
- ② 単体の融点は、典型元素の金属の単体に比べて、一般に高い。
- ③ 単体の密度は、典型元素の金属の単体に比べて、一般に大きい。
- ④ 単体の硬度は、典型元素の金属の単体に比べて、一般に大きい。
- ⑤ 化合物やイオンには有色のものが多い。
- ⑥ 同じ元素でもいろいろな酸化数をとることができる。よって、大きな酸化数をもつ化合物やイオンが、酸化剤としてはたらくことが多い。
例 酸化剤： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 、 $\text{KMnO}_4(\text{MnO}_4^-)$ など
- ⑦ 単体や化合物には、触媒としてはたらくものが多い。
例 Fe_3O_4 (ハーバー法)、Pt(オストワルト法)、 V_2O_5 (接触法)など。
- ⑧ 単体や化合物には、強い磁性をもつものがある。
例 Fe、Co、Ni、 CrO_2 など
- ⑨ 合金をつくりやすい。

鉄や銅は日常生活に馴染みが深く、合金として、(c)ステンレス鋼、(d)しんちゅう(黄銅、 Cu 、 Zn 、 Fe 、 Cr 、 Cu 、 Sn 、 Cu 、 Sn 、 Cu 、 Sn)、(e)青銅(ブロンズ)が知られている。

Fe, Cr

Cu, Zn

Cu, Sn

(i) 金属銅は空気の共存下で温かい希硫酸を作用させると溶解する。



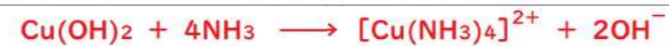
この溶液を蒸発乾固させると(g)青い結晶が得られる。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸銅五水和物

銅(II)イオンを含む水溶液にアンモニア水を加えると(h)青白色の沈殿が生ずる

$\text{Cu}(\text{OH})_2$

さらに(i)アンモニア水を加えて行くと深青色の溶液となる。

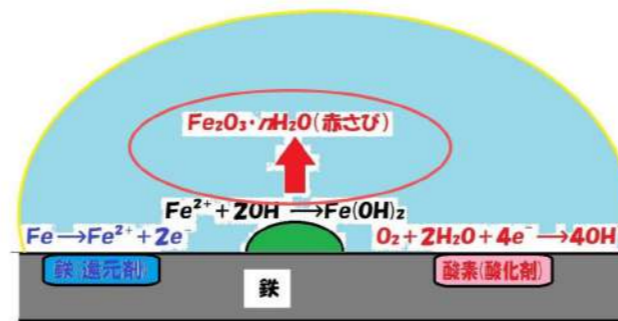


【知識】

Cuを湿った空气中に放置したり、風雨にさらしたりすると、 Cu_2O の被膜ができ、さらに長時間放置すると青緑色のさびが生成します。このさびは、緑青と呼ばれます。屋内で生じる緑青の主成分は、水酸化炭酸銅(II) $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ です。

一方、金属鉄を野外に放置すると錆が生じる。

【知識】



この錆の程度を調べるために、錆た鉄500.0mg を試料としてとり、次の実験を行なった。試料に希塩酸を加えて温浴中で完全に溶かし、これに (j) 濃硝酸を数滴加えたのち、

試料中の鉄分を鉄イオンとし、さらに全ての鉄イオンを Fe^{3+} とした。

続けて行う水酸化物沈殿の形成をより十分に進行させるため。

さらに水を加えて沸点近くまで加熱した。この溶液にアンモニア水を加え (k) 褐色の沈殿を得た。沈殿をろ紙上に集めたのち、この沈殿を十分に強熱(800~900℃)し、640.0mg の (l) 物質を得た。

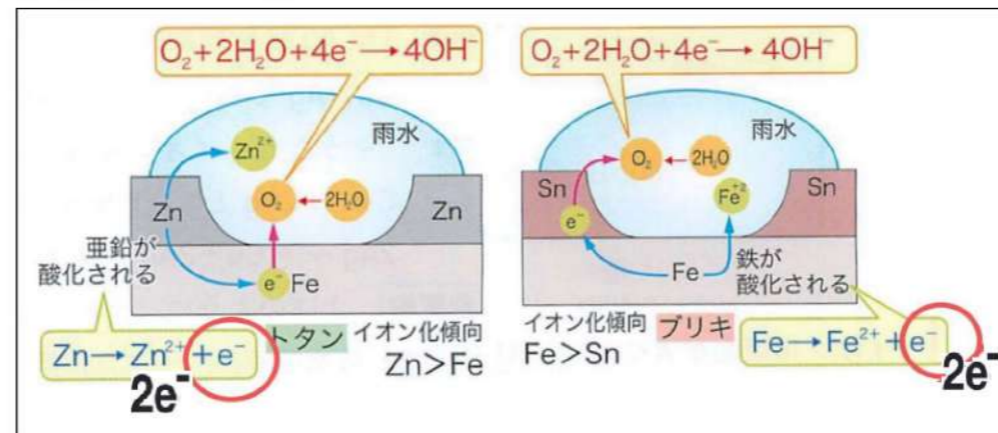


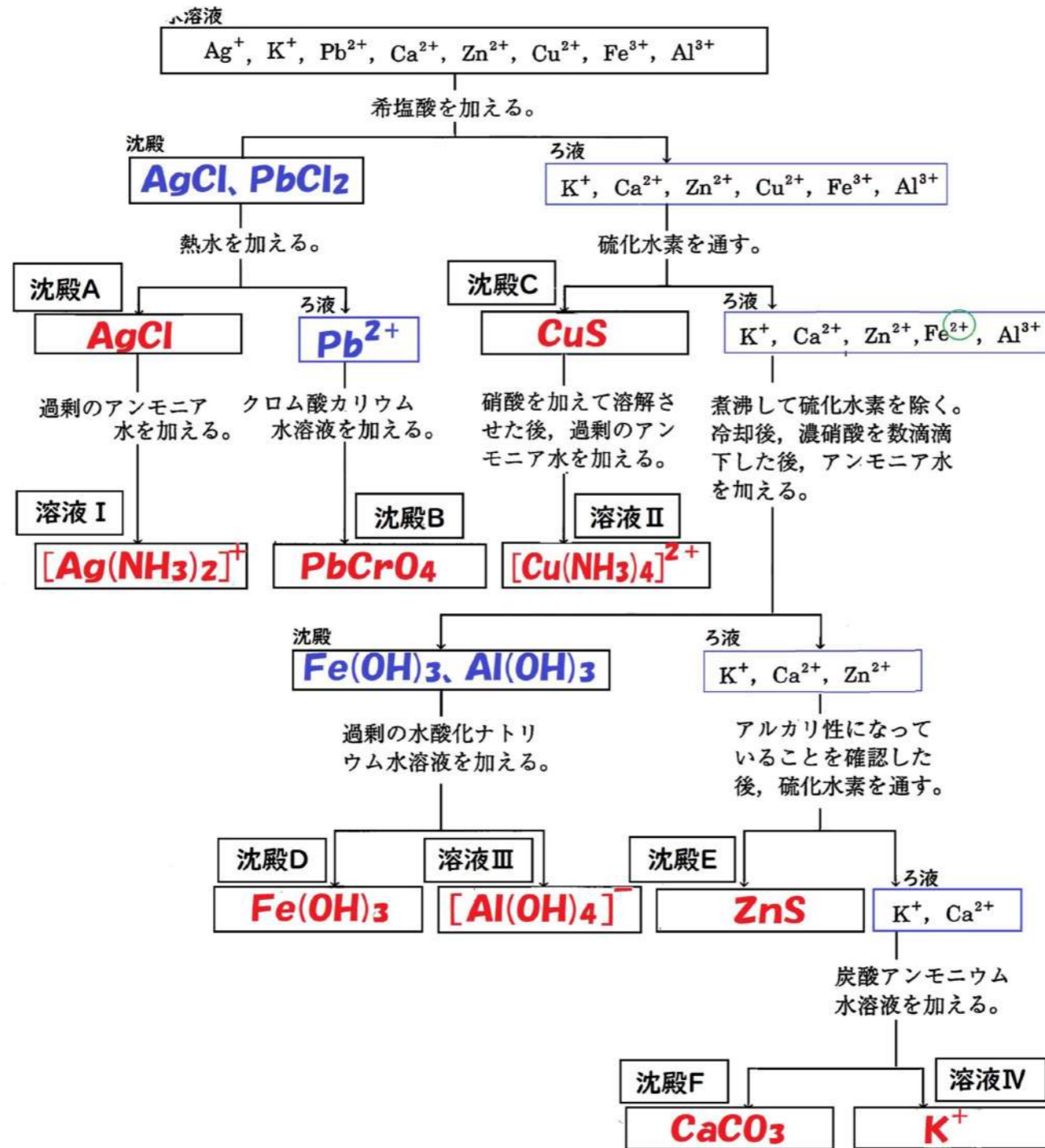
【問7~8の解答】 濃硝酸を加える理由; すべての鉄イオンを Fe^{3+} にするため。

下線部(k)の化学式; $Fe(OH)_3$

試料中の鉄の含有%; $\frac{640.0 \times \frac{112}{160}}{500} \times 100 = 89.60 (\%)$

【知識; トタンとブリキ】





整理例③:補足②

沈殿Aについて 塩化物沈殿の形成、および、塩化物沈殿の再溶解

	Cl ⁻ を加えると沈殿を形成するイオン	
	Ag⁺	Pb²⁺
沈殿の化学式	AgCl	PbCl₂
沈殿の色	白色	
沈殿の溶解性	アンモニア水に溶解	熱湯に溶解

沈殿Bについて クロム酸塩の沈殿

CrO ₄ ²⁻ による沈殿の形成		
Ba ²⁺	Pb ²⁺	Ag ⁺
BaCrO₄	PbCrO₄	Ag₂CrO₄
黄色		暗赤色

沈殿C、Eについて 硫化物沈殿の形成

	S ²⁻ を加えると沈殿を形成金属イオン	
	溶液が中性、塩基性なら	溶液がどのような液性でも
	Zn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺	Pb²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, (Cd²⁺)
沈殿の化学式	ZnS, FeS, NiS	PbS, CuS, Ag₂S, (CdS)
沈殿の色	ZnS; 白色、その他; 黒色 (CdS:黄色)	

整理例②:補足③

沈殿Dについて; 水酸化物(酸化物)沈殿の形成、および、その再溶解

		適量のOH ⁻ を加えると沈殿を形成するイオン	
		Zn ²⁺	Cu ²⁺ , Ag ⁺
沈殿の化学式		Zn(OH) ₂	Cu(OH) ₂ , Ag ₂ O
沈殿の色		白色	Cu(OH) ₂ ; 青白色, Ag ₂ O; 暗褐色
沈殿の溶解性	過剰のNH ₃ 水に	溶解する(○) [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	溶解する(○) [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ , [Ag(NH ₃) ₂] ⁺
	過剰のNaOHaqに	溶解する(○) [Zn(OH) ₄] ²⁻	溶解しない(×) —

		適量のOH ⁻ を加えると沈殿を形成するイオン	
		Al ³⁺ , Pb ²⁺	Fe ³⁺
沈殿の化学式		Al(OH) ₃ , Pb(OH) ₂	Fe(OH) ₃
沈殿の色		白色	赤褐色
沈殿の溶解性	過剰のNH ₃ 水に	溶解しない(×) —	溶解しない(×) —
	過剰のNaOHaqに	溶解する(○) [Al(OH) ₄] ⁻ , [Pb(OH) ₄] ²⁻	溶解しない(×) —

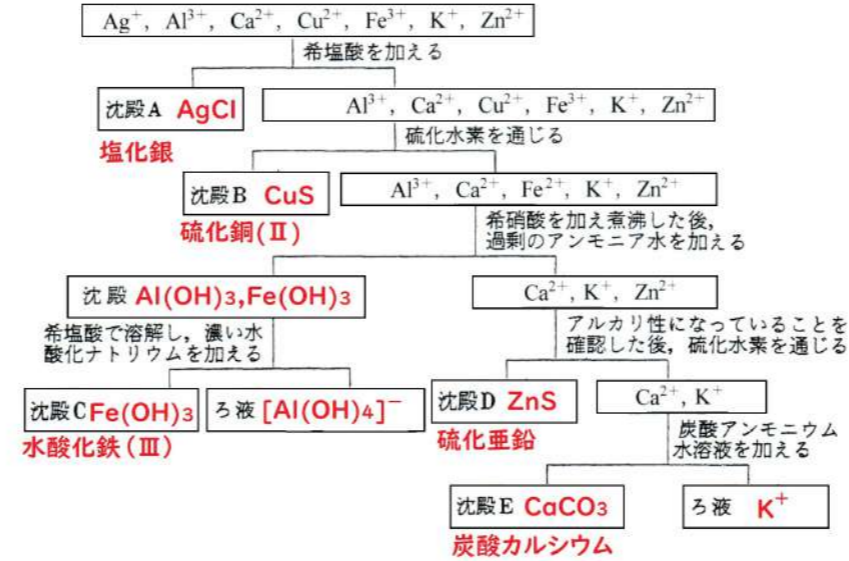
沈殿Fについて 炭酸塩の沈殿

		CO ₃ ²⁻ を加える		SO ₄ ²⁻ を加える	
		Ca ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺
沈殿の化学式		CaCO ₃	BaCO ₃	CaSO ₄	BaSO ₄
沈殿の色		白色	白色	白色	白色
沈殿の再溶解		弱酸の塩なので、 硝酸の水溶液に溶解する。		強酸の塩なので、 硝酸の水溶液にも溶解しない。	

炎色反応

	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	K ⁺
炎色反応	橙赤色	黄緑色	黄色	赤紫色

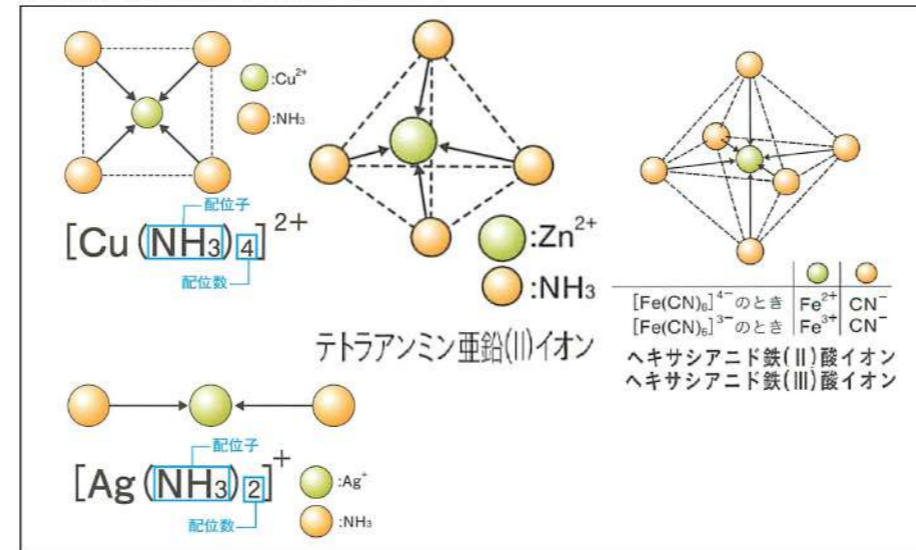
15. Ag^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^+ , Zn^{2+} を含む水溶液がある。各金属イオンを分離するために、図のような操作を行った。下記の間1～間3に答えよ。



問2 上記の操作の中で、錯イオンをつくる金属イオンの元素名をすべて記せ。

題意が不明(系統図中でなのか否か)であるが... **銀、アルミニウム、銅、鉄、亜鉛**

【知識;形状を意識しておきたい錯イオン】



問3 沈殿 A～E について、図の操作に引き続き以下の(イ)～(ホ)の操作を行った。(イ)～(ホ)の操作に該当する沈殿を A～E の記号で記せ。

(イ) 希硝酸に加熱溶解し、アンモニア水を過剰に加えると溶液は深青色になる。

CuS に関する記述である。よって解答は;B

(甲) 塩酸に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を加えると沈殿を生じる。さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えていくと沈殿は溶解する。

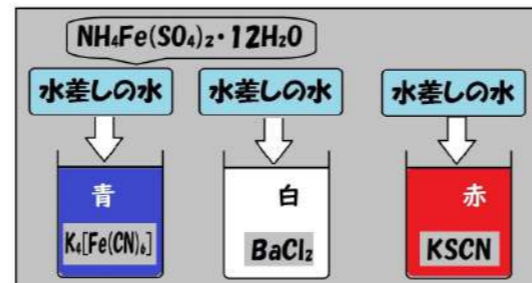
ZnS に関する記述である。よって解答は;D

(ハ) 塩酸に溶解し、チオシアン酸カリウム水溶液を加えると血赤色になる。また、ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム水溶液を加えると濃青色の沈殿を生成する。

Fe(OH)₃ に関する記述である。よって解答は;C

【知識】

	Fe ²⁺	Fe ³⁺
水溶液の色	淡緑色	黄褐色
OH ⁻	緑白色沈殿 Fe(OH) ₂	赤褐色沈殿 Fe(OH) ₃
K ₃ [Fe(CN) ₆]	濃青色沈殿	—
K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	濃青色沈殿
KSCN	—	血赤色溶液



(ニ) 酢酸に溶解し、炎色反応を調べると橙赤色を示す。

CaCO₃ に関する記述である。よって解答は;E

【知識】

リ アカー な き K 村 動力 借りると するもくれない 馬 力でいこう

Li 赤 Na 黄 K 紫(赤紫) Cu 緑(青緑) Ca 橙赤 Sr 紅(深赤) Ba 緑(黄緑)

	アルカリ土類金属					
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
炎色反応の色	無	無	橙赤	深赤	黄緑	紅

(ホ) 沈殿に光をあてると黒変する。

AgCl に関する記述である。よって解答は;A

【知識】

【感光性】 塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀など、これらのハロゲン化銀 AgX (X: ハロゲン元素) は、感光性を持ちます。すなわち、光によって分解し、銀(黒または黒紫色)を遊離します。2AgX → 2Ag + X₂

この性質のため、臭化銀 AgBr は、フィルムや印画紙の感光剤として利用されてきました。AgX がチオ硫酸ナトリウム水溶液に溶解するという性質は、写真の定着時に使用されます。AgX + 2S₂O₃²⁻ → [Ag(S₂O₃)₂]³⁻ + X⁻

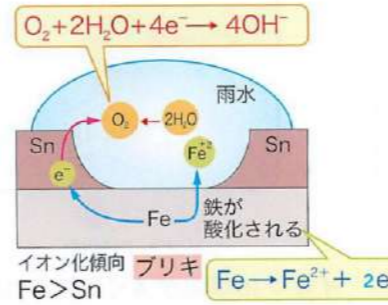
ちなみに、水溶性の板状結晶である硝酸銀 AgNO₃ にも、感光性があります。そのため、AgNO₃ は、褐色びん中に保存します。

16. 次の文章の (ア) ~ (カ) の中に適当な語句を入れよ。

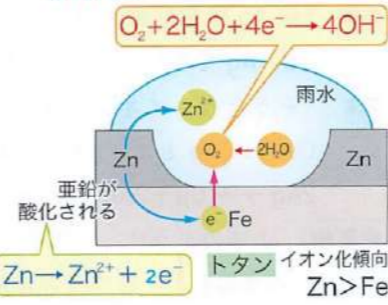
トタンは鋼板に(ア 亜鉛)を,ブリキは(イ スズ)を(ウ メッキ)したものである。トタン板やブリキ板の表面に傷がつくと,鉄の露出した部分に空気中の水分が付着し,その水の中に含まれている物質が(エ 電解質)として働く一種の局部(オ 電池)が形成される。トタンでは(ア 亜鉛)が溶けるだけで鉄には影響はないが,ブリキでは鉄が溶けてさびる。この現象は,鉄の(カイオン化傾向)が(ア Zn)より小さく,(イ Sn)より大きいために現れる。

【知識】

ブリキ ^{tin plate}ブリキとは, Fe (鋼板) の表面を Sn で覆ったものです。Sn は, Fe よりイオン化傾向が小さく, Fe より酸化されにくい金属で, しかも酸化されて表面に酸化被膜が形成されると, その酸化被膜が内部を保護するので, ブリキは鋼板よりさびにくい材料です。ただし, 傷が付いて Fe が露出したときには, 不都合が生じます。傷が付いた部分に雨水などが付着すると, 水中に溶けている酸素が金属から電子を奪おうとしますが, このときに電子を奪われるのは, イオン化傾向が大きく陽イオンになりやすい Fe の方だからです。つまり傷が付くと, Fe は積極的に酸化されて(さびて)しまうのです。よって, ブリキは, 傷が付きにくいところでしか使われません。



トタン ^{galvanized sheet steel}トタンとは, Fe (鋼板) の表面を Zn で覆ったものです。Zn は Fe よりイオン化傾向が大きく, Fe より酸化されやすい金属ですが, 酸化されて表面に酸化被膜が形成されると, その緻密な酸化被膜が内部を保護するので, トタンは鋼板よりさびにくい材料です。もしも, 傷が付いて Fe が露出したときにも, 不都合は生じません。傷が付いた部分に雨水などが付着すると, 水中に溶けている酸素が金属から電子を奪おうとしますが, このときに電子を奪われるのは, イオン化傾向が大きく陽イオンになりやすい Zn の方だからです。つまり傷が付いても, Fe は酸化(さび)から守られるのです。



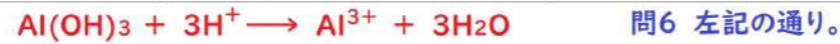
17. 次の文章を読み、問1～問12に答えよ。

ある無機化合物の結晶をつくり、その物質の化学的性質を調べるために、以下の実験操作〔i〕～〔x〕を行なった。

〔i〕 アルミニウム金属箔約1gをビーカーに入れ、水酸化カリウム水溶液を加えたところ、気体Aを発生させて完全に溶解した。



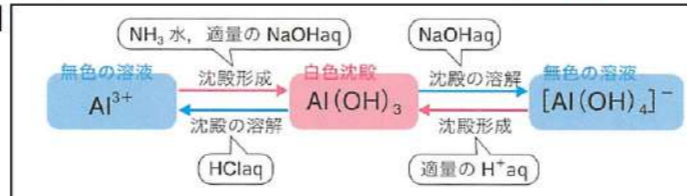
〔ii〕 この溶液をかき混ぜながら希硫酸を徐々に加えたところ、沈殿Bが生成した。
〔iii〕 さらに希硫酸を加え続けたところ、沈殿Bが溶解した。



〔iv〕 沈殿Bが溶解したところで、溶解を加熱し、液量が約半分になるまで濃縮した。
〔v〕 濃縮した溶液を室温で放置し、さらに容器を氷水で冷却したところ、結晶Cが析出した。
〔vi〕 結晶Cをろ過し、室温で乾燥した。

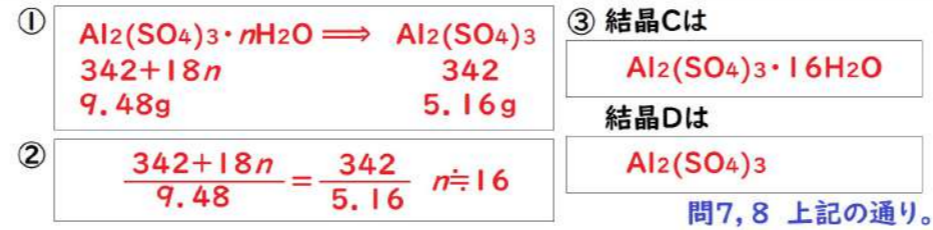


【知識】



問4 $\text{Al}(\text{OH})_3$
問5 (イ)、(カ)
注;(エ)、(キ)、(ク)
はAl単体の性質。

〔vii〕 乾燥した結晶Cの質量を測定したところ9.48gであった。
〔viii〕 この結晶Cを300℃に加熱したところ無水物Dになり、室温に戻した後の質量は5.16gに減少していた。



〔ix〕 結晶Cを純水100mLに溶解し、この水溶液EのpHを測定した。

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ は弱塩基と強酸との塩であり、加水分解によって弱酸性を示す。問9 (イ)

〔x〕 水溶液Eに塩化バリウム水溶液を加えたところ、沈殿Fを生じた。



整理例⑰;補足

気体の発生 (実験室的製法) → 「イオン化傾向の大きな金属+酸(塩基)」による気体の発生
酸化還元反応である
 水素

① 水素イオンによるイオン化傾向が大きな金属単体(還元力が強い)の酸化である。

$$\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$$

$$(\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2)$$

$$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$$

$$(\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2)$$

② 酸化還元反応である。

③ 固体+液体 ⇒ 気体が発生 (加熱は不要)

気体の発生 (実験室的製法) → 「イオン化傾向の小さな金属+酸化剤」による気体の発生
酸化還元反応である
 二酸化硫黄、一酸化窒素、二酸化窒素

① 代表的な酸化剤(熱濃硫酸、濃硝酸、希硝酸)による、イオン化傾向が小さな金属単体(還元力が弱い)の酸化である。

$$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$$

$$(\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{濃}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$$

$$(\text{NO}_3^-(\text{濃}) + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O})$$

$$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{希}) \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$$

$$(\text{NO}_3^-(\text{希}) + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O})$$

② 酸化還元反応である。

③ 固体+液体 ⇒ 気体が発生 (熱濃硫酸は加熱が必要)
 (濃硝酸、希硝酸は加熱は不要)

整理例⑰;補足

気体の発生 (実験室的製法) → 酸化還元反応ではない
弱酸の遊離による気体の発生
硫化水素、二酸化硫黄、二酸化炭素

① 弱酸の遊離

$\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
弱酸の塩 強酸 強酸の塩 弱酸

$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
弱酸の塩 強酸 強酸の塩 弱酸

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
弱酸の塩 強酸 強酸の塩 弱酸

② 酸化還元反応ではない。

③ 固体+液体 ⇒ 気体が発生 (加熱は不要)

気体の発生 (実験室的製法) → 酸化還元反応ではない
弱塩基の遊離による気体の発生
アンモニア

① 弱塩基の遊離

$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$
弱塩基の塩 強塩基 強塩基の塩 弱塩基

② 酸化還元反応ではない。

③ 上記の反応の場合
 固体+固体 ⇒ 気体が発生 (加熱が必要)

気体の発生 (実験室的製法) → 酸化還元反応ではない
揮発性酸の遊離による気体の発生
塩化水素

① 揮発性酸の遊離

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
揮発性酸の塩 不揮発性酸 不揮発性酸の塩 揮発性酸

② 酸化還元反応ではない。

③ 固体+液体 ⇒ 気体が発生 (加熱が必要)

整理例⑰;補足

気体の発生
(実験室的製法) → 酸化マンガン(Ⅳ)の絡む反応
酸化還元反応である
塩素

① **MnO₂(酸化剤)による
塩化物イオンCl⁻の酸化である。**

**MnO₂+4HCl→MnCl₂+2H₂O+Cl₂
(2Cl⁻→Cl₂+2e⁻)**

② **酸化還元反応である。**

③ **固体+液体⇒気体が発生 (加熱が必要)**

気体の発生
(実験室的製法) → 酸化マンガン(Ⅳ)の絡む反応
酸化還元反応である
酸素

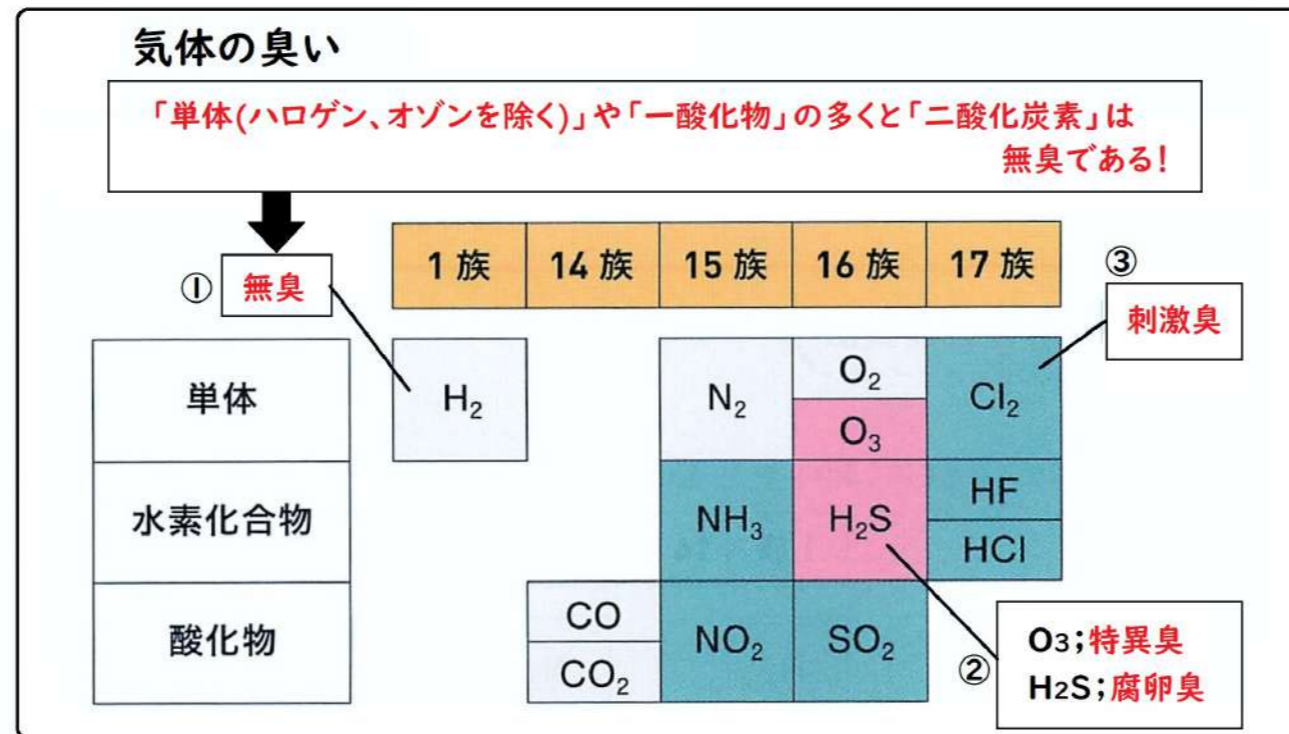
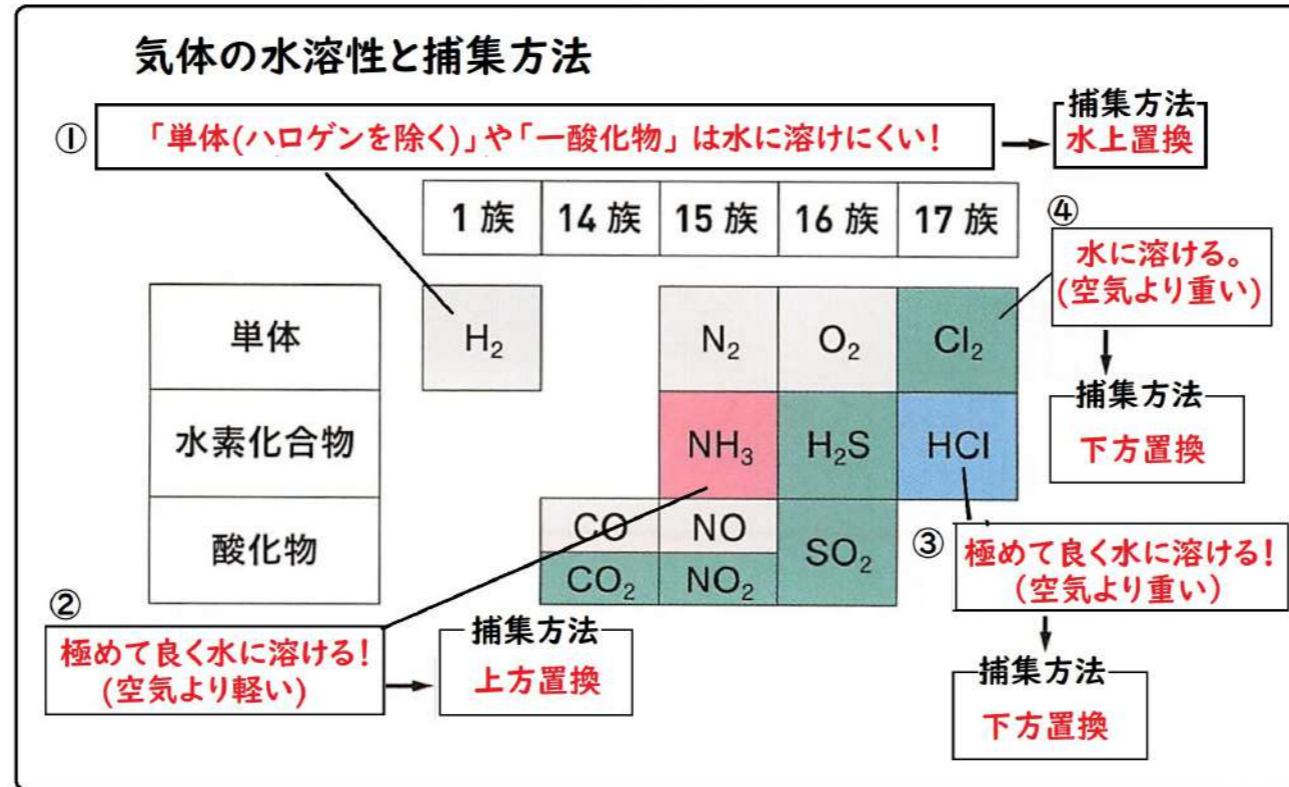
① **MnO₂(触媒)による過酸化水素H₂O₂の
分解(自己酸化還元)の促進である。**

**2H₂O₂ $\xrightarrow{\text{MnO}_2}$ 2H₂O+O₂
(酸化剤;H₂O₂+2H⁺+2e⁻→2H₂O)
(還元剤;H₂O₂→O₂+2H⁺+2e⁻)**

② **酸化還元反応である。**

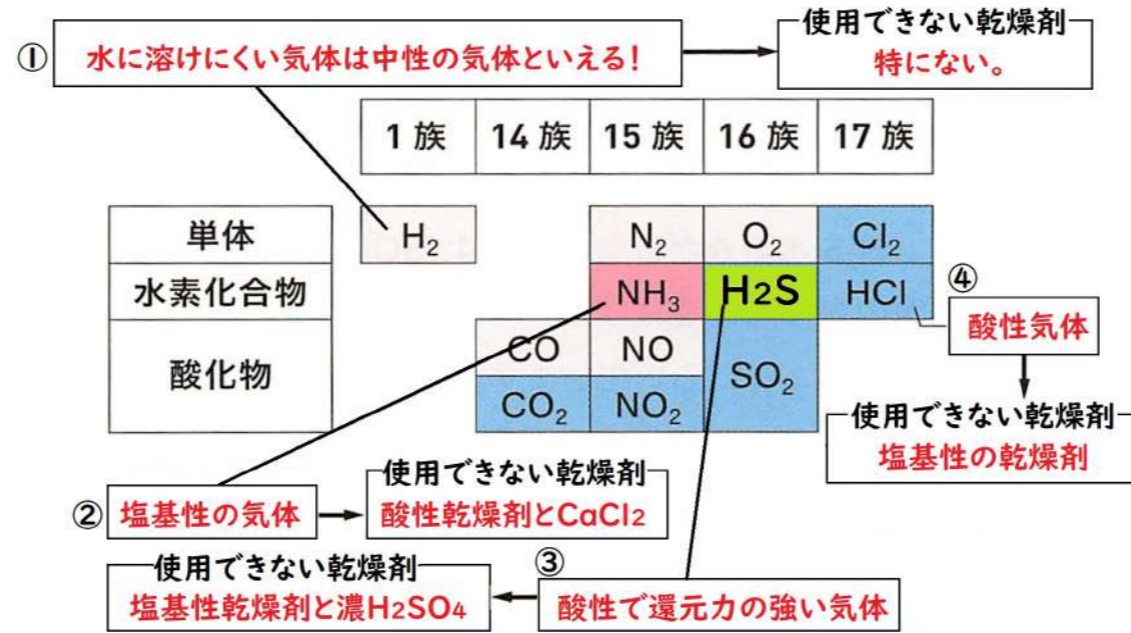
③ **固体+液体⇒気体が発生 (加熱は不要)**

整理例⑰補足

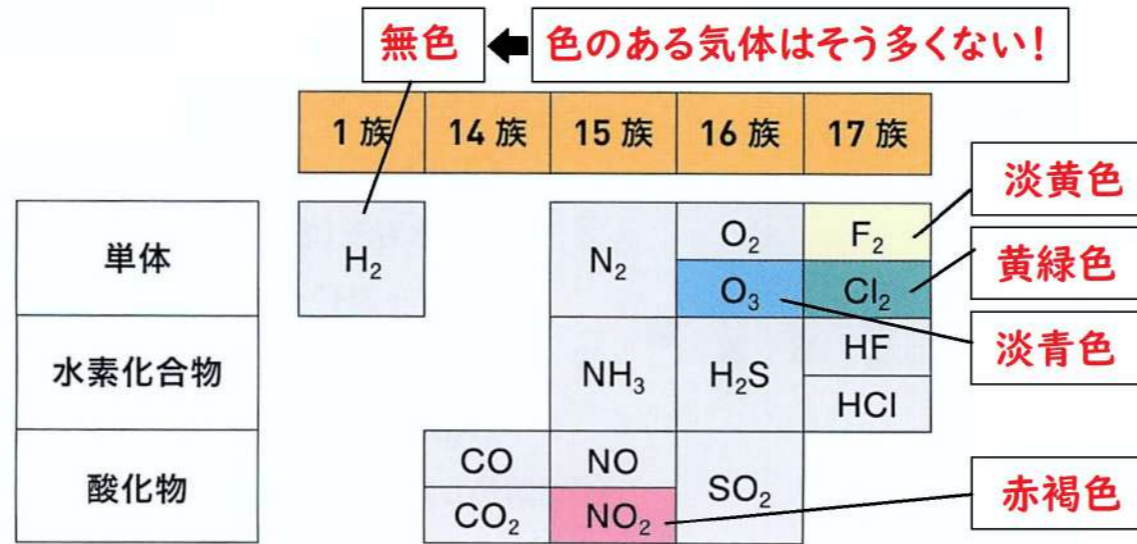


整理例⑰補足

気体の性質と(使用できない)乾燥剤



気体の色



18. 表は気体A～Hを発生させる方法を示している。次の問1～問6に答えなさい。

気体の種類	気体の発生方法
気体A O ₂	酸化マンガン(IV)に過酸化水素水を加える。 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
気体B NO ₂	銅に濃硝酸を加える。 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$
気体C CO ₂	石灰石に希塩酸を加える。 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
気体D HF	蛍石に濃硫酸を加えて熱する。 $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$
気体E HCl	塩化ナトリウムに濃硫酸を加えて熱する。 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$
気体F H ₂	亜鉛に希硫酸を加える。 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
気体G H ₂ S	硫化鉄(II)に希硫酸を加える。 $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$
気体H NH ₃	塩化アンモニウムを水酸化カルシウムとともに熱する。 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$

問1 気体A～Hのうち、水に溶けて酸性を示す気体は 個である。
A;O₂ (B)NO₂ (C)CO₂ (D)HF (E)HCl、F;H₂ (G)H₂S、H;NH₃

問2 気体A～Hのうち、水に溶けて塩基性を示す気体は 個である。
A;O₂、B;NO₂、C;CO₂、D;HF、E;HCl、F;H₂、G;H₂S、(H)NH₃

問3 気体A～Hのうち、標準状態で最も密度の小さい気体は である。
A;O₂、B;NO₂、C;CO₂、D;HF、E;HCl (F)H₂、G;H₂S、H;NH₃

問4 その水溶液がガラスや石英を溶かす性質があるものは である。
A;O₂、B;NO₂、C;CO₂ (D)HF、E;HCl、F;H₂、G;H₂S、H;NH₃

問5 気体Bの分子式は である。

問6 石灰水に気体Cを通じると白色沈殿が生じた。この白色沈殿の化合物名は である。

