

【窒素】

問1 『空中窒素の固定』とは何か。30字程度で簡潔に説明せよ。

[空気中の窒素を人類が利用しやすい窒素化合物に変えること。]

問2 『窒素循環』とは何か。30字程度で簡潔に説明せよ。

[窒素は、大気から始まって、姿を変えて水圏、地圏、生物圏などに入り、再び大気に還っていくという循環のこと。]

空気(N_2 , O_2)

↓ 液体空気の分留

N_2

空中窒素の固定 ↓ ハーバー・ボッシュ法

NH_3

↓ オストワルト法

NO

NO_2

チリ硝石 →

HNO_3

火薬

肥料

窒素循環

問3 アルミ缶の中に液体窒素を入れて室内に放置したところ、アルミ缶の表面に液滴が付着した。この液滴の物質名を記せ。また、この液滴の正体を確認するための実験方法を1つ述べよ。

物質名；[酸素]

実験方法；[可燃性物質（綿など）にこの液体をかけ、燃焼の様子を調べる。]

沸騰点	ガス名
-108.1	ゼノン
-152.9 -161.6	クリプトン 液化天然ガス
-183.0 -185.7 -194.0 -195.8	酸素 アルゴン 窒素
-245.9 -252.8	ネオン 水素
-268.9	ヘリウム



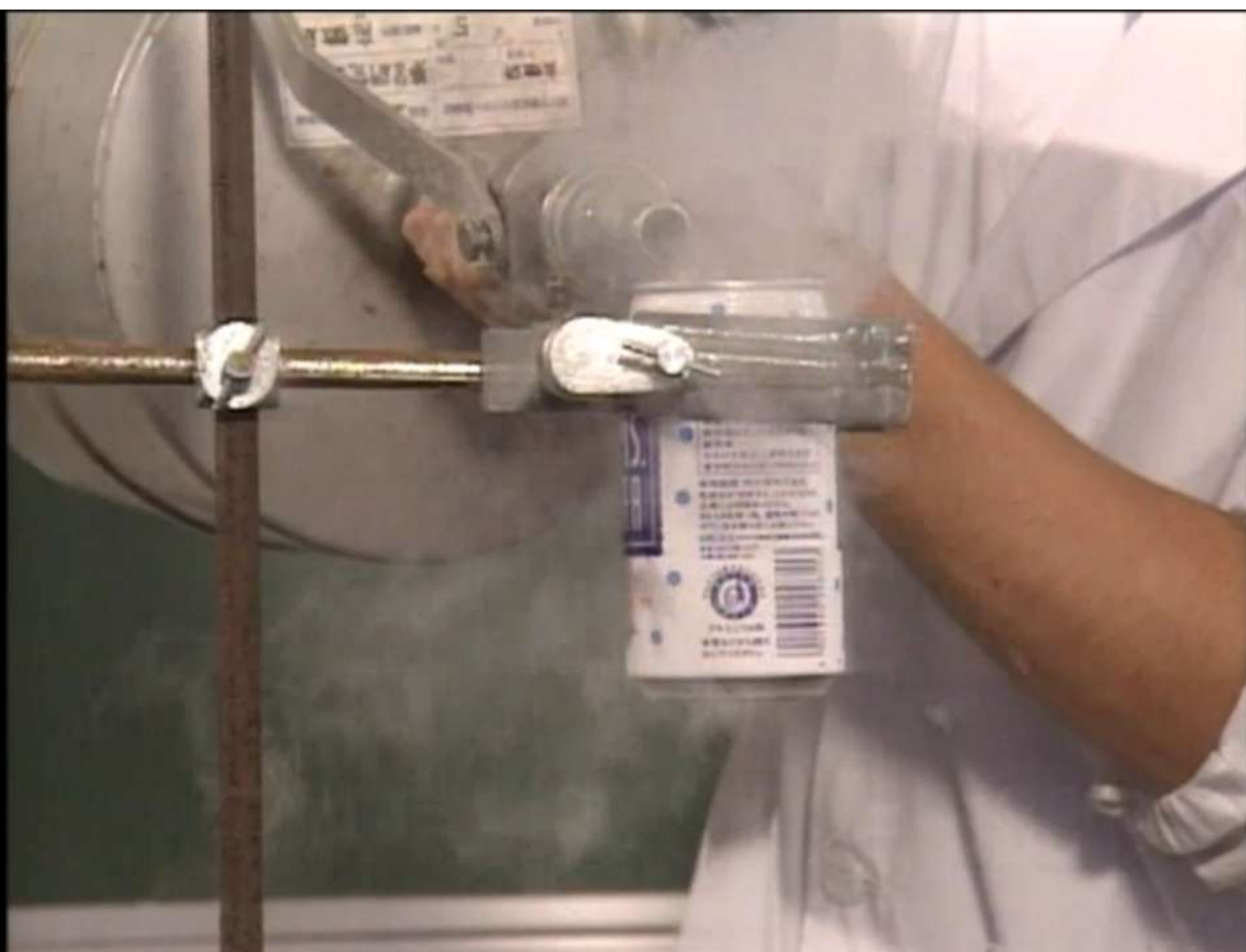
- ① 中に液体窒素を入れた。
- ② 液滴が付いた。さて、この液滴は？

沸騰点	ガス名
-108.1	ゼノン
-152.9 -161.6	クリプトン 液化天然ガス
-183.0 -185.7 -194.0 -195.8	酸素 アルゴン 窒素
-245.9 -252.8	ネオン 水素
-268.9	ヘリウム



① 中に液体窒素を入れた。

② 液滴が付いた。さて、この液滴は？
酸素です！



問4 窒素の単体は、工業的には液体空気の分留によって得られるが、実験室的には亜硝酸アンモニウムの水溶液を加熱することによって得られる。この反応の化学反応式を書き、この反応が酸化還元反応であるか否かを答えよ。

化学反応式；[$\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$]

酸化還元反応であるか否か；[酸化還元反応である。]

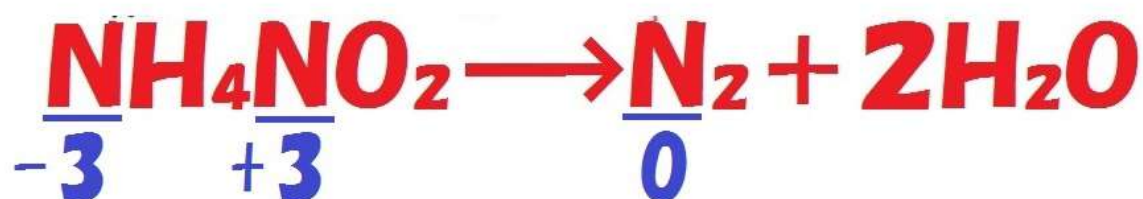
窒素の所在と製法

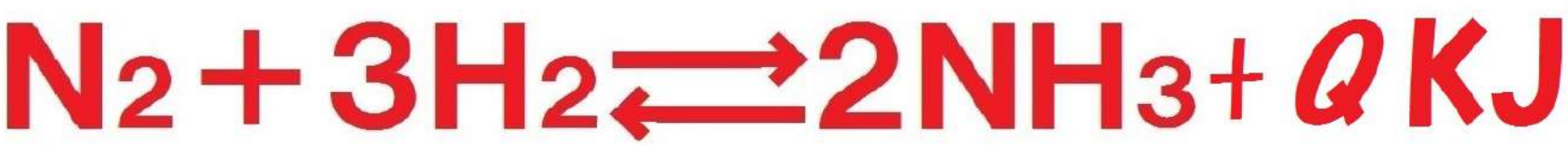
所在	窒素の単体は、空気的主要成分である。
工業的製法	液体空気分留
実験室的製法	亜硝酸アンモニウムの水溶液を加熱する。 $\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

分解反応？

自己酸化還元反応

酸化還元反応ですよ。



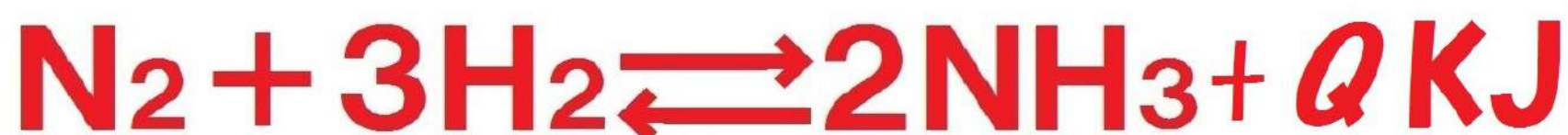


温度	反応速度	NH ₃ の収率
上げすぎると		
下げすぎると		



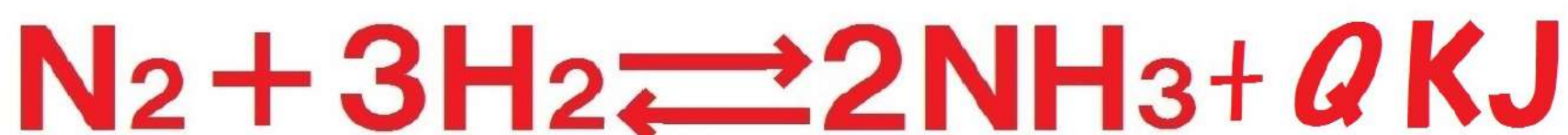
問5 次の文章中の空欄に適切な語句、化学反応式を記入せよ。

アンモニアの工業的製法は[**ハーバー・ボッシュ**]法と呼ばれ、窒素と水素との間の平衡反応[**$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$**]を利用している。この平衡反応においてアンモニアの収率を増大させるための条件は出来るだけ温度を[**低く**]することであるが、そのようにすると[**反応速度**]が低下する。よって、適当な温度に保った上で、[**触媒**]を用い、圧力を[**高く**]することによって、収率や反応速度を好ましい状態にしている。



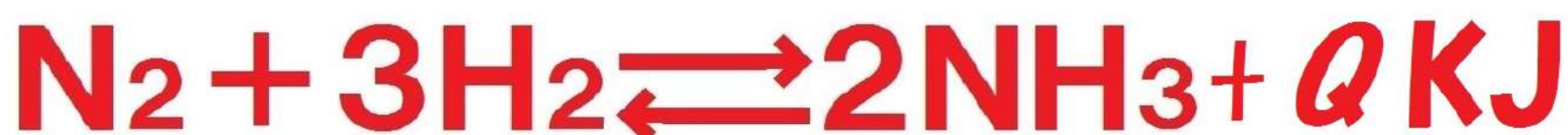
温度	反応速度	NH ₃ の収率
上げすぎると	増大	低下!
下げすぎると		





温度	反応速度	NH ₃ の収率
上げすぎると	増大	低下!
下げすぎると	低下!	増大





温度	反応速度	NH ₃ の収率
上げすぎると	増大	低下!
下げすぎると	低下!	増大



適当な温度、高圧、触媒(鉄系)

ボッシュ、ミタッシュ

**ハーバー・ボッシュ法の意義
を意識していますか？**

時代背景／第一次大戦の前後

硝石

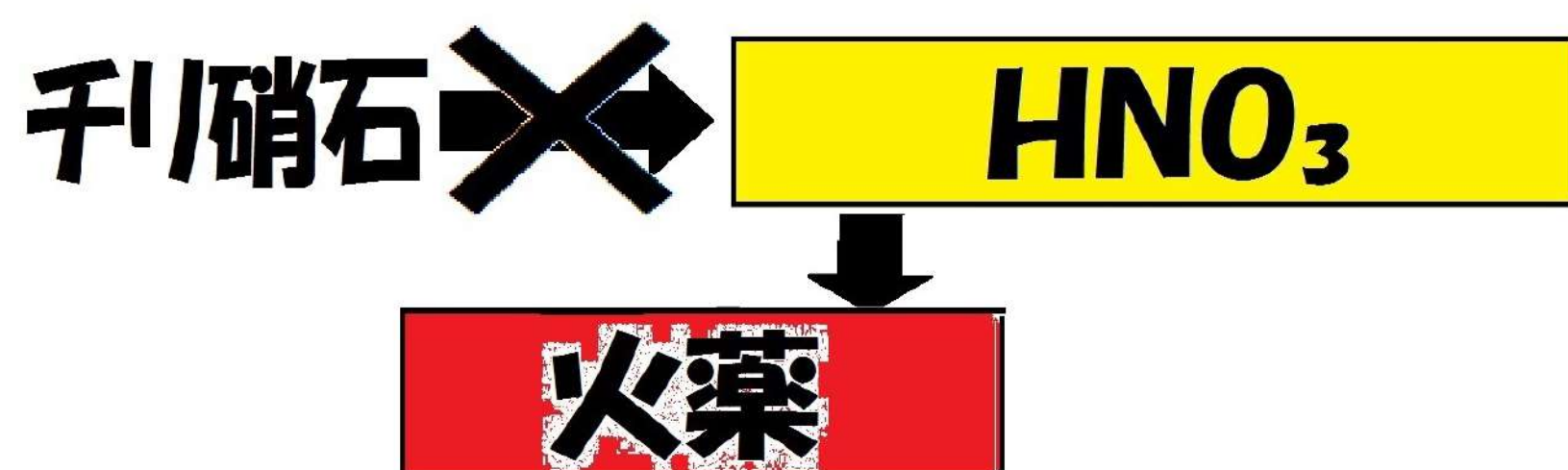


HNO_3



火薬

時代背景／第一次大戦の前後



時代背景／第一次大戦の前後

空気

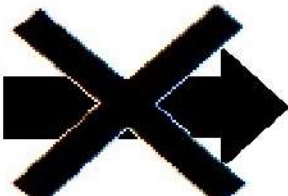
↓ハーバー・ボッシュ法

NH_3

↓オストワルト法

HNO_3

火薬

硝石  利

時代背景／第一次大戦の前後

空気

↓ハーバー・ボッシュ法

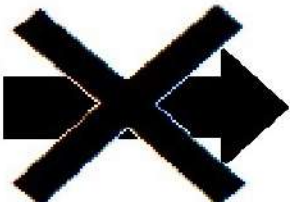
NH_3

↓オストワルト法

HNO_3

火薬

戦争を長引かせた。

硝石 

時代背景／第一次大戦の前後

空気

↓ハーバー・ボッシュ法

NH_3

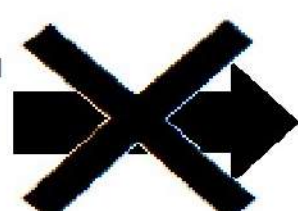
↓オストワルト法

HNO_3

火薬

肥料

戦争を長引かせた。戦後の食糧難を救った。

硝石 

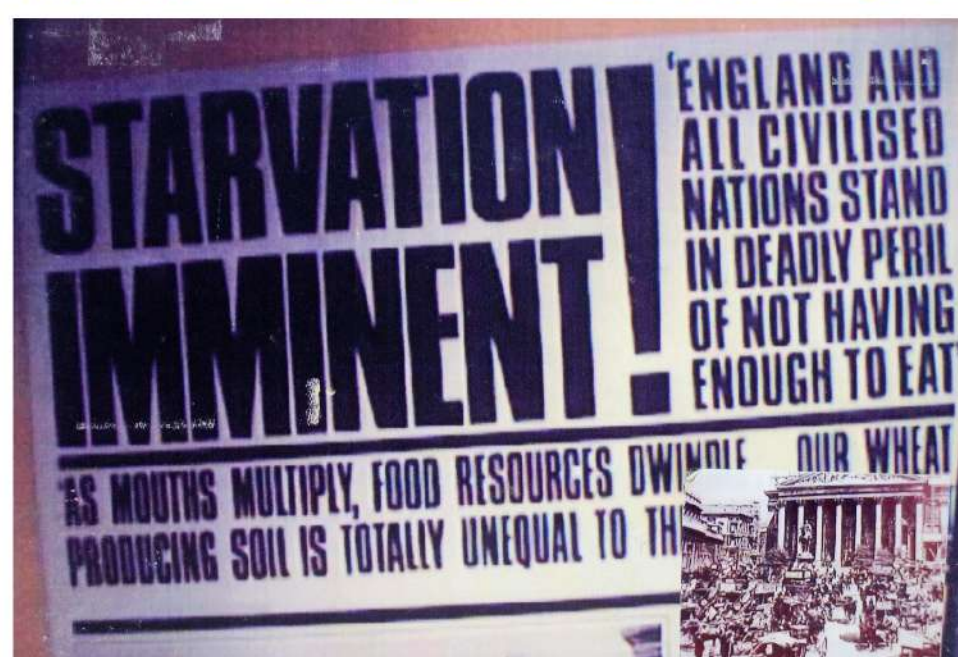
時代背景／第一次大戦の前後

ハーバー・ボッシュ法

火薬

肥料

戦争を長引かせた。 戦後の食糧難を救った。



問6 アンモニアの代表的な実験室的製法は、塩化アンモニウムに水酸化カルシウムを作用させることである。

A. この反応の化学反応式を示せ。



B. この反応に加熱は必要か。また、そう判断した理由も記せ。

[必要である。]、理由；[固体と固体の反応だから。]

C. 試薬を入れた試験管について、どのように設置するか。また、その理由も記せ。

[試験管の底を高くする。]、

理由；[発生した水蒸気が冷えて水滴となって加熱部に落ちてこないように。]

D. 乾燥剤について、使用できない乾燥剤を次の中からすべて選び番号で答えよ。

① 十酸化四リン ② 濃硫酸 ③ ソーダ石灰 ④ 塩化カルシウム

[① 、 ② 、 ④]

E. 捕集方法について、どのような方法を用いるか。また、その理由も記せ。

[上方置換]、理由；[アンモニアは水に溶け、空気よりも軽いから。]

F. アンモニアの確認には濃塩酸を用いるが、この反応の化学反応式と観察される現象を示せ。



観察される現象；[塩化アンモニウムの白煙が観察される。]

実験装置の概略は？

NH₃の製法

工業的製法

適当な温度と圧力，そして適当な触媒の下で窒素と水素から合成する（ハーバー法）。



実験室的製法

- ① 塩化アンモニウムに水酸化カルシウムを加えて加熱する。実験装置図を描けるようにしておくこと！
また、使用できない乾燥剤は何か？捕集法は？



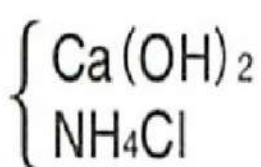
- ② 硫酸アンモニウムに水酸化ナトリウムを加えて加熱する。



さて、いかがですか？

③ フラスコの向きを逆にしてもよい？

① 試験管の底を高くしないと？



② 十酸化四リンでもよい？

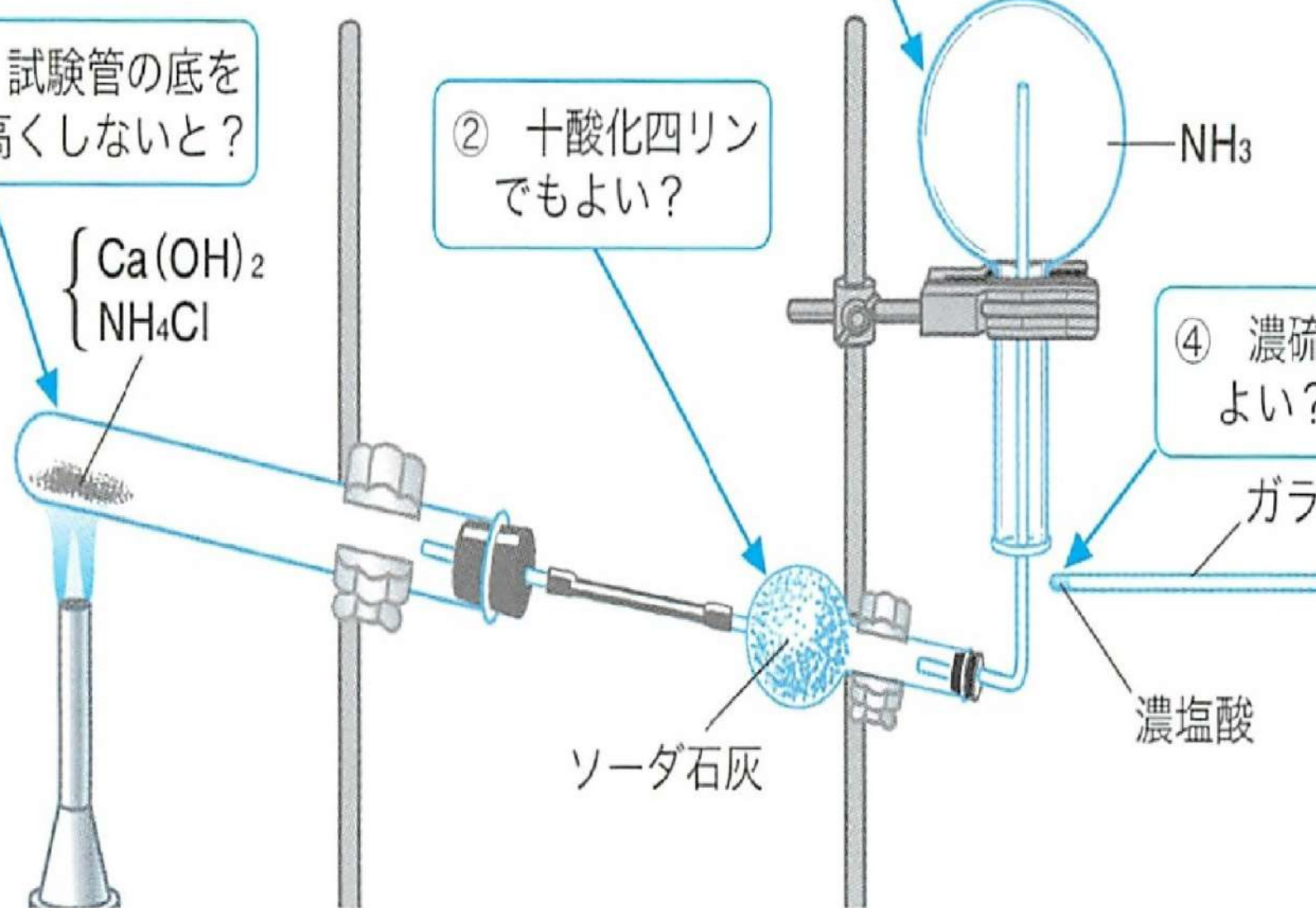
ソーダ石灰

④ 濃硫酸でもよい？

ガラス棒

濃塩酸

NH_3



**水滴が加熱部に
落ちて危険である。**

① 試験管の底を
高くしないと？

$\begin{cases} \text{Ca(OH)}_2 \\ \text{NH}_4\text{Cl} \end{cases}$

② 十酸化四リン
でもよい？

ソーダ石灰

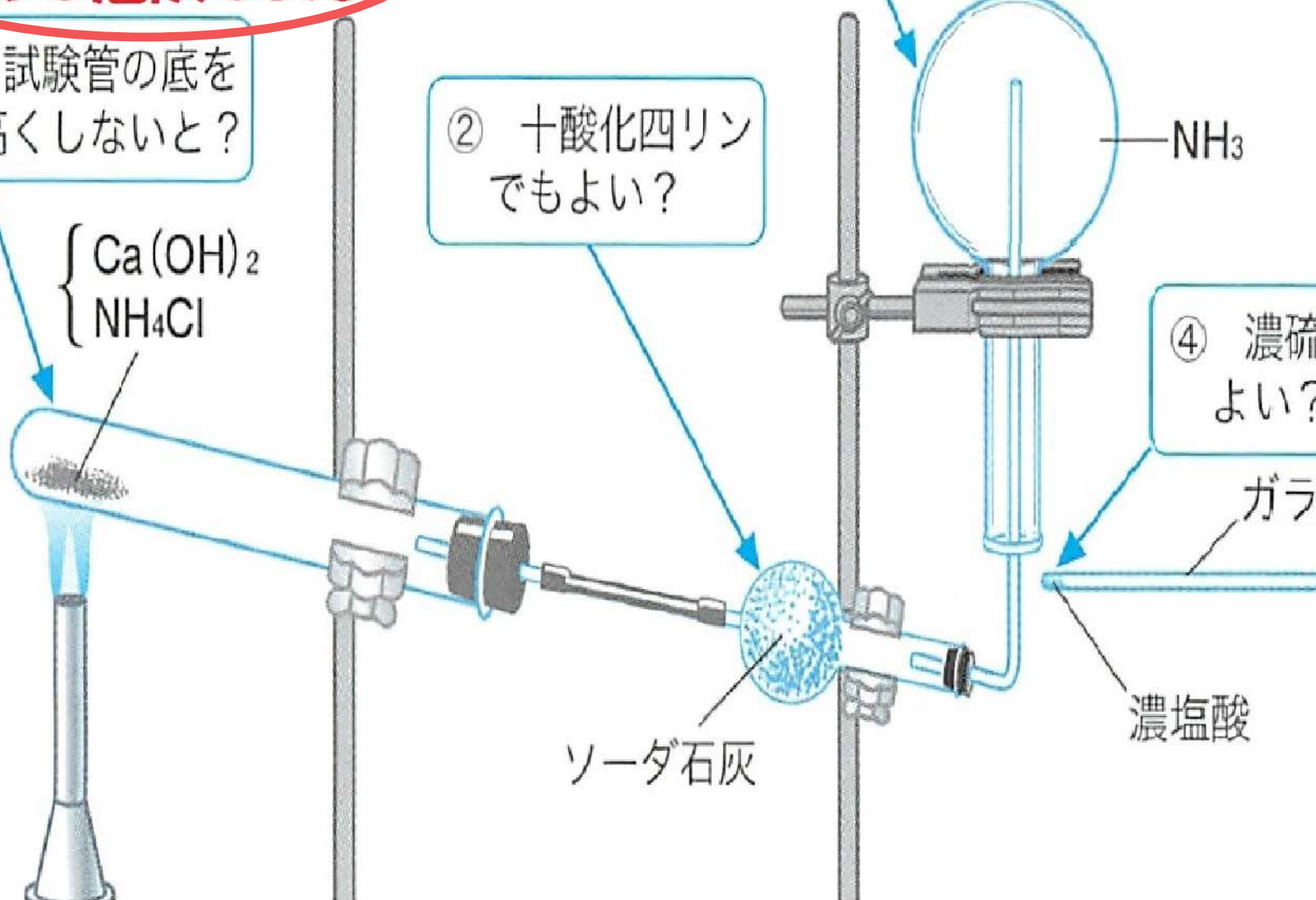
③ フラスコの向きを逆にしてもよい？

④ 濃硫酸でも
よい？

ガラス棒

濃塩酸

NH_3



水滴が加熱部に落ちて危険である。**ダメ。吸収されてしまう。**

③ フラスコの向きを逆にしてもよい？

① 試験管の底を高くしないと？

② 十酸化四リンでもよい？

④ 濃硫酸でもよい？

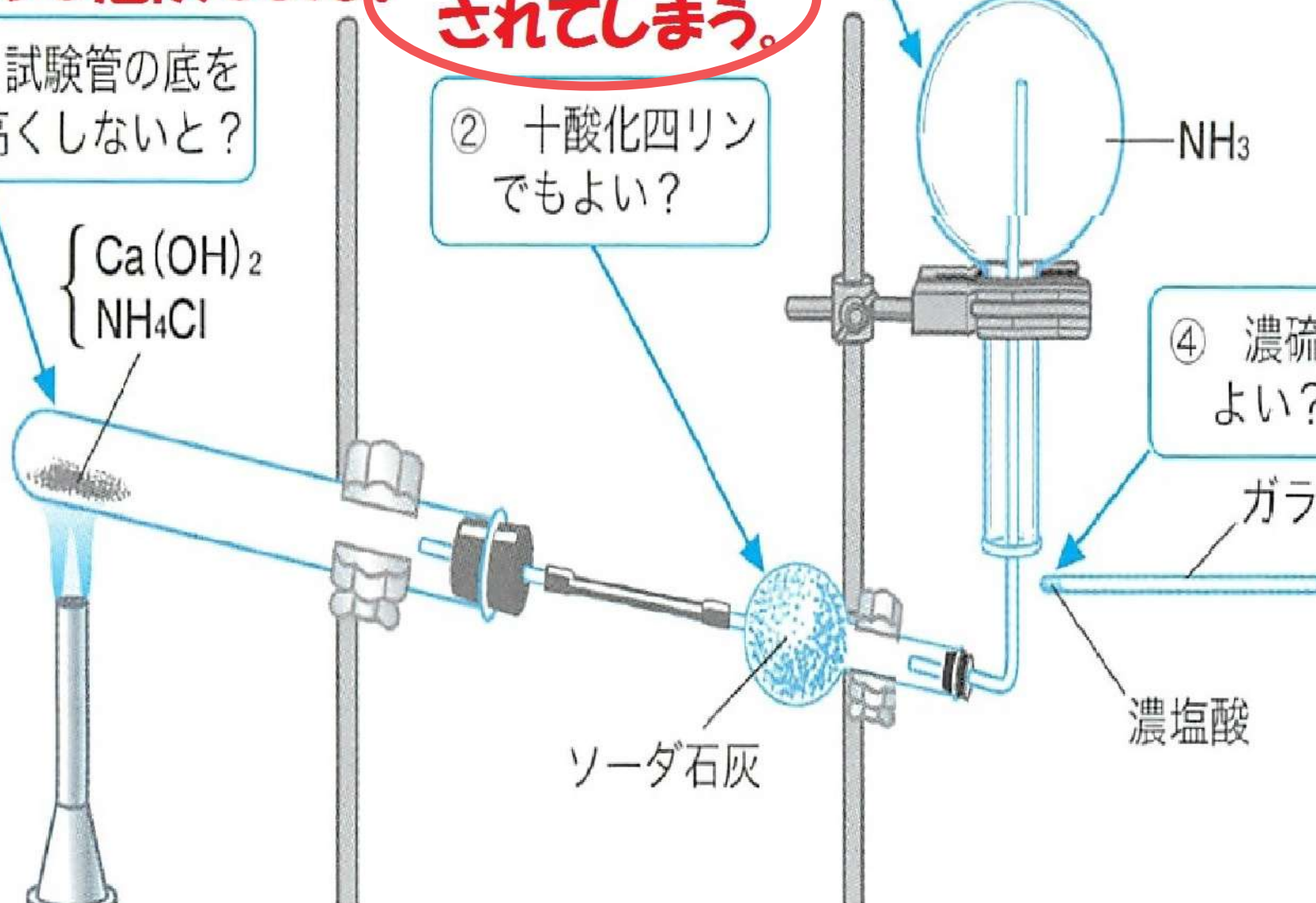
$\begin{cases} \text{Ca(OH)}_2 \\ \text{NH}_4\text{Cl} \end{cases}$

ガラス棒

ソーダ石灰

濃塩酸

NH_3

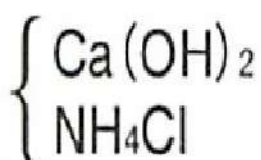


水滴が加熱部に落ちて危険である。ダメ。吸収されてしまう。

③ フラスコの向きを逆にしてもよい？

ダメ。空気より軽い。
 NH_3

① 試験管の底を高くしないと？



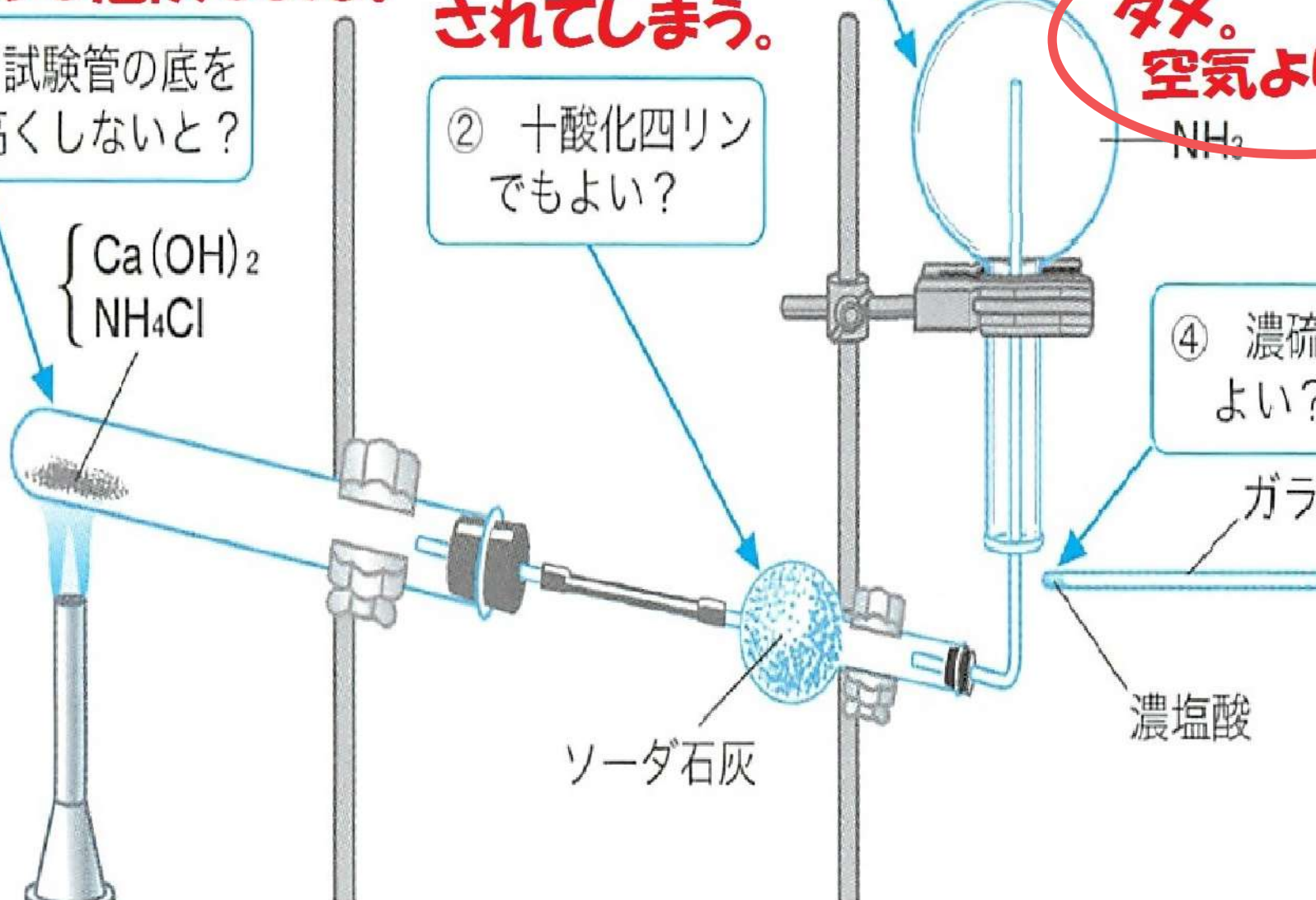
② 十酸化四リンでもよい？

ソーダ石灰

④ 濃硫酸でもよい？

ガラス棒

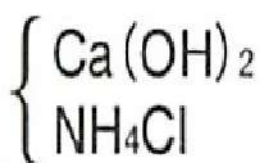
濃塩酸



水滴が加熱部に落ちて危険である。ダメ。吸収されてしまう。

③ フラスコの向きを逆にしてもよい？

① 試験管の底を高くしないと？



② 十酸化四リンでもよい？

ダメ。空気より軽い。

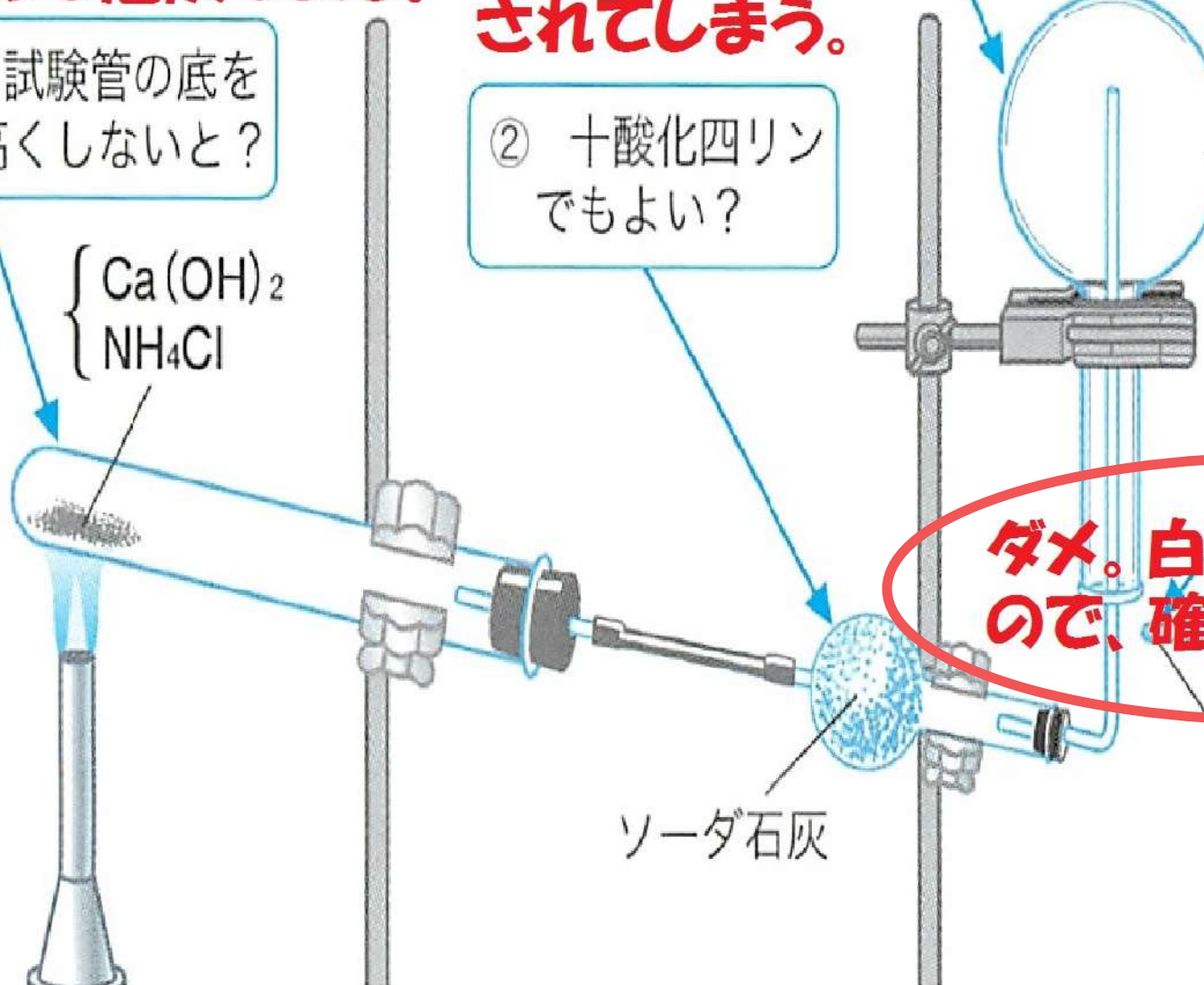
NH_3

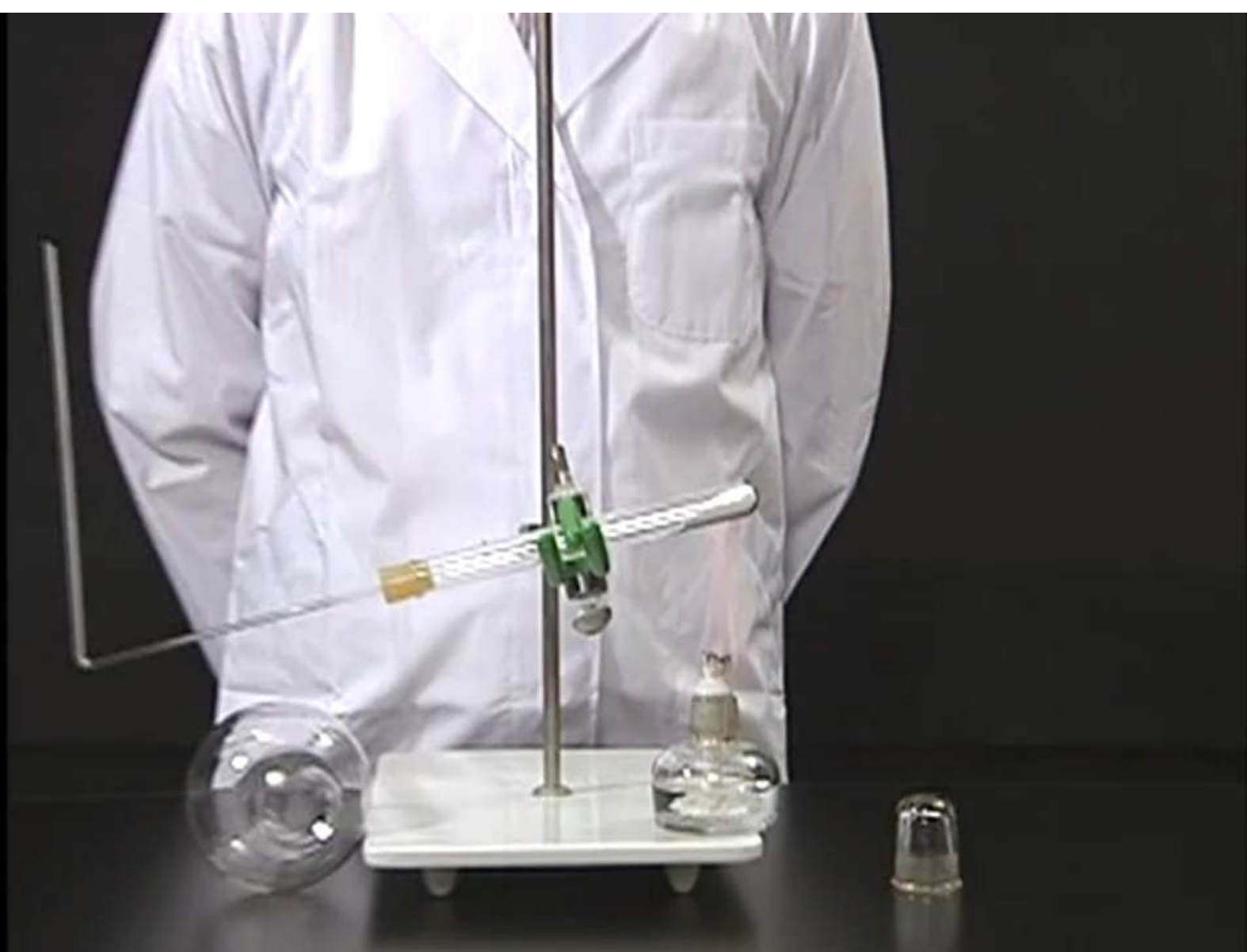
④ 濃硫酸でもよい？

ダメ。白煙が生じないので、確認できない。

濃塩酸

ソーダ石灰





問6 アンモニアの代表的な実験室的製法は、塩化アンモニウムに水酸化カルシウムを作用させることである。

A. この反応の化学反応式を示せ。

[$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$]

B. この反応に加熱は必要か。また、そう判断した理由も記せ。

[必要である。]、理由；[固体と固体の反応だから。]

C. 試薬を入れた試験管について、どのように設置するか。また、その理由も記せ。

[試験管の底を高くする。]、

理由；[発生した水蒸気が冷えて水滴となって加熱部に落ちてこないように。]

D. 乾燥剤について、使用できない乾燥剤を次の中からすべて選び番号で答えよ。

① 十酸化四リン ② 濃硫酸 ③ ソーダ石灰 ④ 塩化カルシウム

[①、②、④]

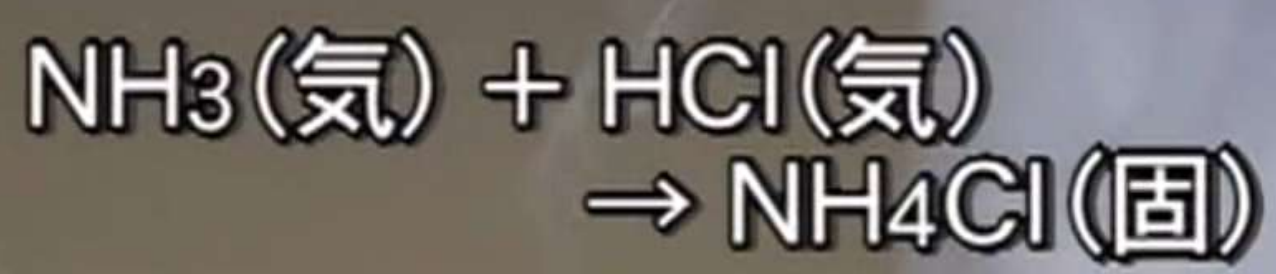
E. 捕集方法について、どのような方法を用いるか。また、その理由も記せ。

[上方置換]、理由；[アンモニアは水に溶け、空気よりも軽いから。]

F. アンモニアの確認には濃塩酸を用いるが、この反応の化学反応式と観察される現象を示せ。

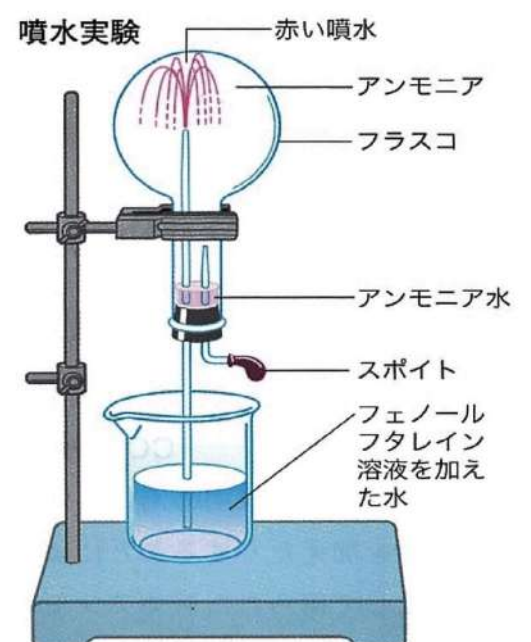
化学反応式；[$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$]

観察される現象；[塩化アンモニウムの白煙が観察される。]

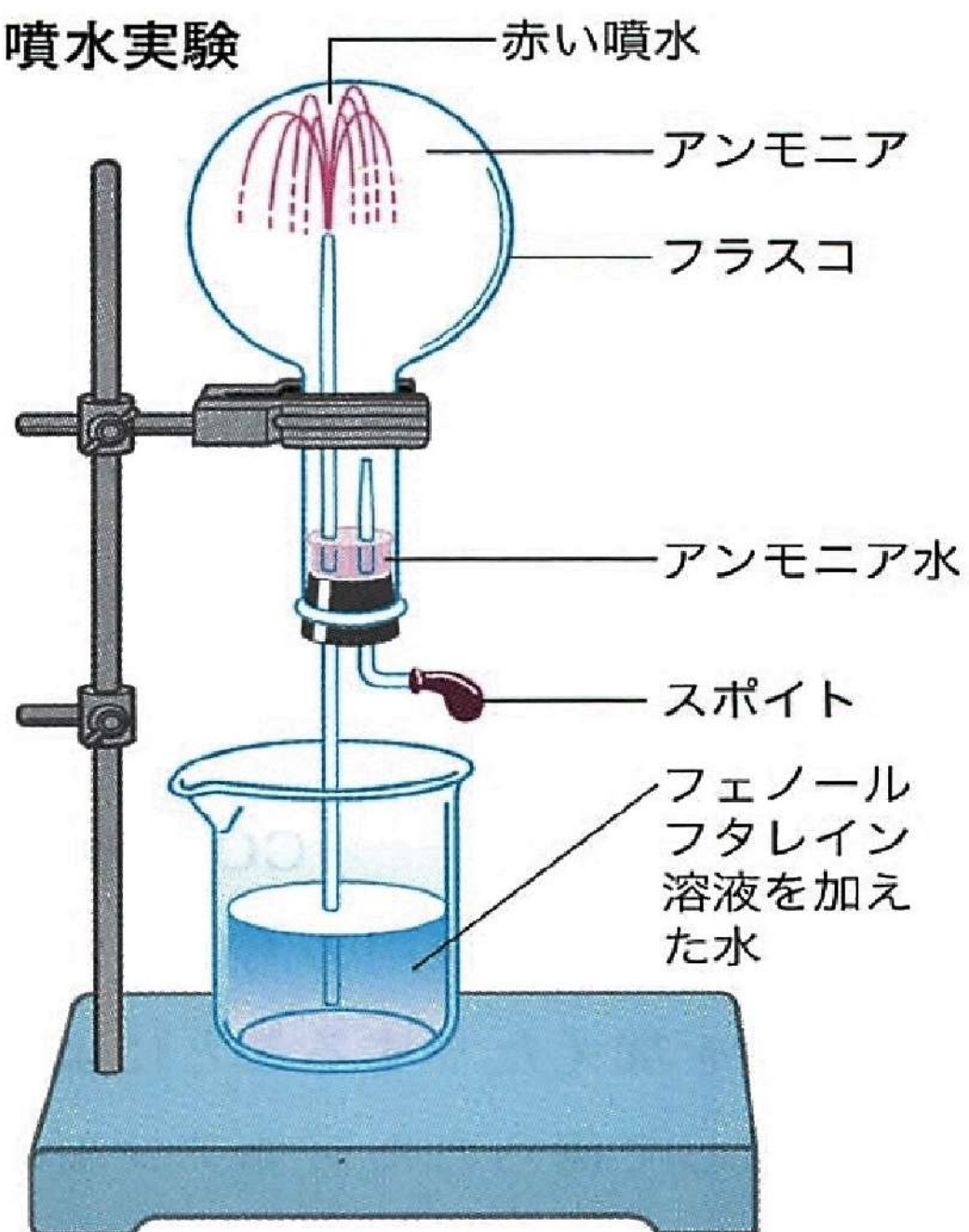


問7 右図は俗に噴水実験と呼ばれる演示実験の概略図である。フェノールフタレイン(P.P.)溶液を加えた水の入ったビーカーとアンモニアの入ったフラスコをガラス管でつなぎ、フラスコ下部にスポイトから少量の水を加えると、フラスコ内に赤い噴水が生じる。このような現象が起こる理由を簡潔に説明せよ。

[加えた少量の水にアンモニアが溶解し、フラスコ内の圧力が下がって噴水が生じる。この噴水は、アンモニアが溶解して塩基性を示すので、P.P.によって赤く呈色する。]



噴水実験



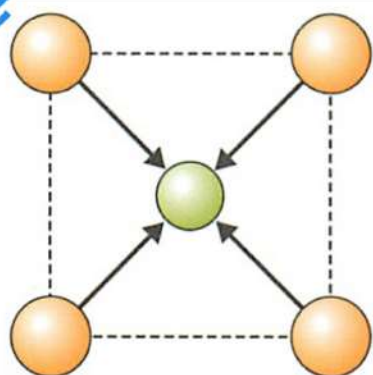
問8 上記の噴水実験で、少量の銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液の入ったビーカーとアンモニアの入ったフラスコを管でつなぐと、何色の噴水が観察されるか。観察される色と、その色の原因となる化合物の化学式(イオンの形でよい)を示せ。

色; [深青色], 色の原因となる化合物の化学式; [$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$]

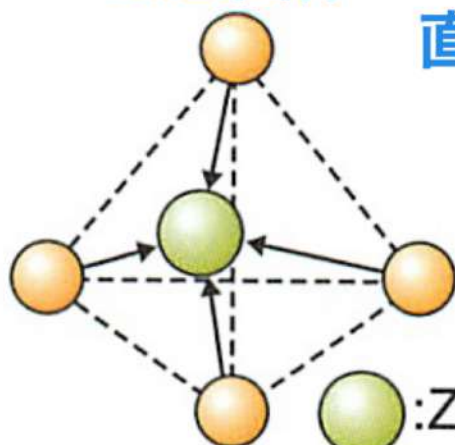
問9 アンモニアはさまざまな金属イオンに配位して、錯イオンを形成する。銅(Ⅱ)イオン、亜鉛(Ⅱ)イオン、銀(Ⅰ)イオンのそれぞれにアンモニアが配位して生成する錯イオンについて、その化学式と色、イオンの形状を示せ。

	化学式	色	形状
銅(Ⅱ)イオン	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	深青色	正方形
亜鉛(Ⅱ)イオン	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	無色	正四面体
銀(Ⅰ)イオン	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	無色	直線

正方形



正四面体



直線



問10 次の文章中の空欄に適切な語句を記入し、以下の設問に答えよ。

硝酸の工業的製法は、[オストワルト]法または[アンモニア酸化]法と呼ばれ、次の3つの段階から構成される。

第一段階；高温で、白金触媒を用い、アンモニアを酸素と反応させる。ここでは、窒素化合物Aが生成する。

第二段階；第一段階で生成した窒素化合物Aを空気と反応させる。ここでは、窒素化合物Bが生成する。

第三段階；第二段階で生成した窒素化合物Bを温水に吸収させて硝酸とする。硝酸と同時に生成する窒素化合物Aは、第二段階に供給し、循環再利用する。

①. 第一段階の化学反応式を書け。

[$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$]

②. 窒素化合物Aは第二段階では空気によって容易に酸化されるにも関わらず、第一段階では酸化されない。その理由を簡潔に記せ。

[第一段階は、第二段階とは異なり、温度が高いから。]

③. 第二段階の化学反応式を書け。

[$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$]

④. 第二段階における窒素化合物の色の変化を記せ。

[無色から赤褐色に変化する。]

⑤. 第三段階の化学反応式を書け。

[$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$]

⑥. 第三段階は酸化還元反応であるか、酸化還元反応ではないか。

[酸化還元反応である。]

⑦. 第一段階から第三段階までを1つにまとめた反応式を書け。

[$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$]

HN₃の製法

工業的製法

『[**オストワルト** 法] (**アンモニア酸化** 法)』

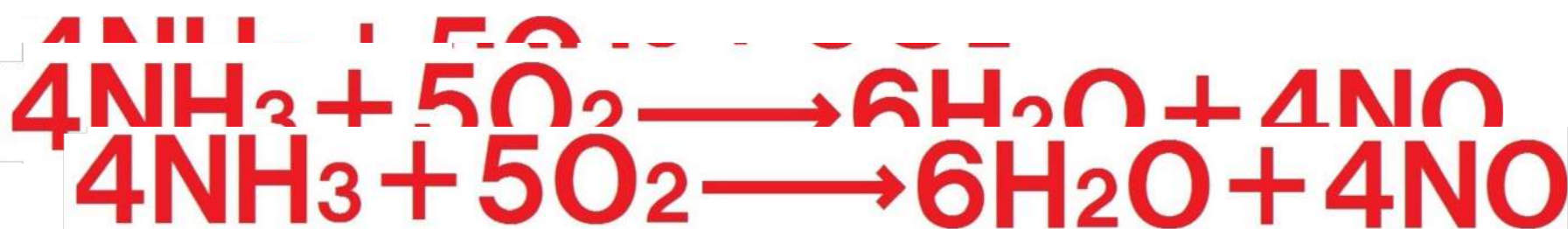
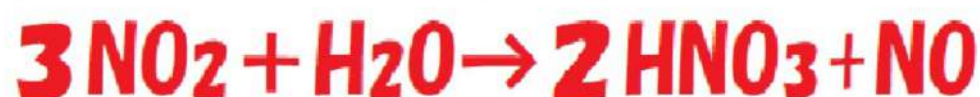
- ① 高温で、白金触媒を用い、アンモニアを酸素と反応させる。



- ② ①で生成した一酸化窒素を空気と反応させる。



- ③ ②で生成した二酸化窒素を水に吸収させる。



なぜ、 NO_2 にならない？
高温だから。

HNO_3 の製法

工業的製法

『[**オストワルト** 法] (**アンモニア酸化** 法)』

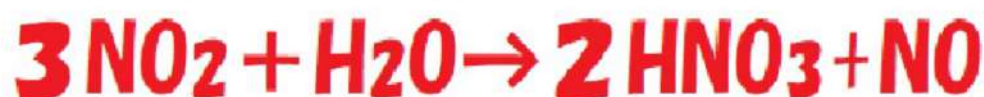
- ① 高温で、白金触媒を用い、アンモニアを酸素と反応させる。



- ② ①で生成した一酸化窒素を空気と反応させる。



- ③ ②で生成した二酸化窒素を水に吸収させる。



酸化還元反応じゃないよね？

酸化還元反応！

HN₃の製法

工業的製法

『[**オストワルト** 法] (**アンモニア酸化** 法)』

- ① 高温で、白金触媒を用い、アンモニアを酸素と反応させる。



- ② ①で生成した一酸化窒素を空気と反応させる。



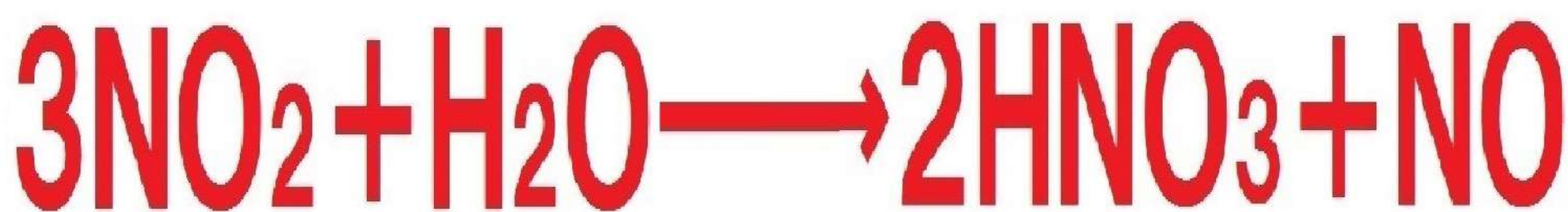
- ③ ②で生成した二酸化窒素を水に吸収させる。



[全体]



次の通り、酸化還元反応である。



$\overline{+4}$ $\overline{+5}$ $\overline{+2}$
酸化されている。

還元されている。

すらすら書けますね？

HN₃の製法

工業的製法

『[**オストワルト** 法] (**アンモニア酸化** 法)』

- ① 高温で，白金触媒を用い，アンモニアを酸素と反応させる。



- ② ①で生成した一酸化窒素を空気と反応させる。



- ③ ②で生成した二酸化窒素を水に吸収させる。

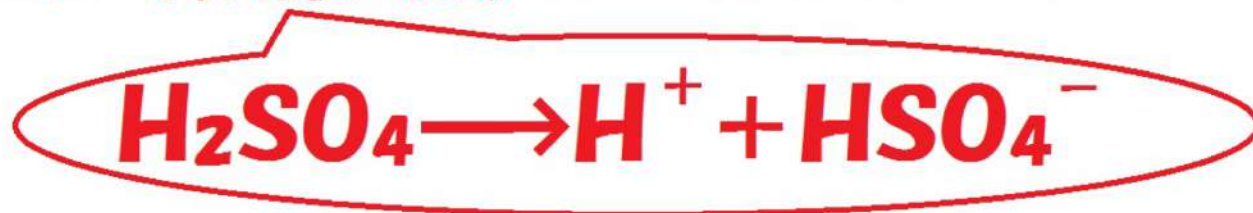


[全体]



問ⅠⅠ 硝酸ナトリウムからの硝酸の製法について、その化学反応式を書け。





問12 硝酸を保存する際にはその保存容器として何を用いるか。保存容器の概略、それを用いる理由、その理由を示す化学反応式を記せ。

用いる保存容器；[褐色ガラスビン]

それを用いる理由；[硝酸は光によって分解されてしまうので。]

その理由を示す化学反応式；[$4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{NO}_2$]

どう解釈したら納得？

HNO₃の性質

- ① 硝酸は光に当たると分解する。



- ② 硝酸は強酸として働く。

- ③ 希硝酸は酸化剤として働く。

【例】 銅は希硝酸に溶解する。



銀は希硝酸に溶解する。



- ③ 濃硝酸は酸化剤として働く。

【例】 銅は濃硝酸に溶解する。



銀は濃硝酸に溶解する。

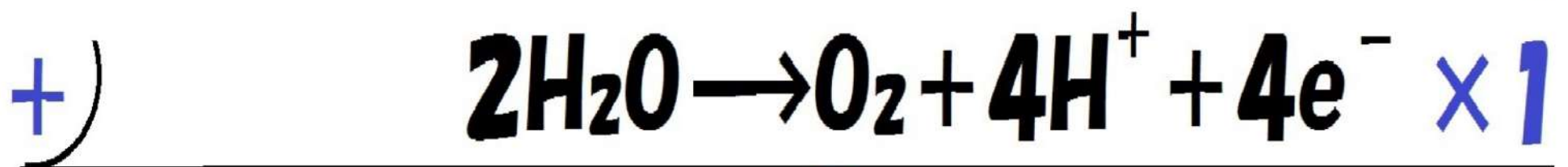
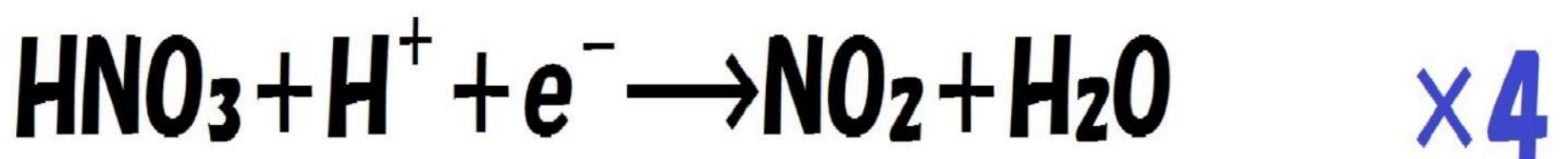


ただし、アルミニウム，鉄，ニッケル

は濃硝酸には溶解しない（**不動態**の形成）。

反応性

濃硝酸と水との酸化還元反応だと考えれば？



つまり、濃硝酸が水を酸化したと考えれば？

問13 次の文中の[]に適切な化学反応式または語句を入れ、下記の設問に答えよ。

硝酸は銅Cuや銀Agのようなイオン化傾向の小さい金属を溶かすことが出来る。例えば銅と濃硝酸は[$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$]のように反応し、銅と希硝酸は[$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$]のように反応する。希硝酸を作用させた場合にも①NO中にNO₂が混在するが、NO₂は捕集時に除かれる。濃硝酸を作用させた場合にも②NO₂中にNOが混在するが、常温の空気中ではこれを気にする必要はない。また、③濃硝酸を作用させた場合に得られる気体は、温度によって色の濃さが変化する。色が変わる理由は、この場合に得られる気体は、解離平衡[$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$]で表される平衡混合気体になっており、左辺の化合物が[無]色、右辺の化合物が[赤褐色]であるためである。

設問1 下線部①について、NO₂が除かれる理由を説明せよ。

[NOは水上捕集法で捕集するが、NO₂はその際に水に溶けてしまうから。]

設問2 下線部②について、気にする必要がない理由を説明せよ。

[NOは空気に触れると、速やかにNO₂に酸化されてしまうから。]

設問3 下線部③について、お湯を入れたビーカー内で加熱した場合の色の濃さの変化を、その変化の理由と共に答えよ。

[解離平衡 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ は右向きに吸熱反応であり、加熱によって温度が上昇すると平衡が右向きに移動する。その結果、無色のN₂O₄に対して有色のNO₂の割合が増大し、混合気体の色は濃くなる。]

問14 濃硝酸ではアルミニウム、鉄、ニッケルなどを溶かすことができない。その状態を示す用語と、その状態になる理由を説明せよ。

用語；[不動態]

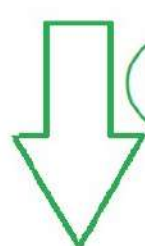
理由；[金属の表面にち密な酸化皮膜が形成されて、内部を保護するため。]

反応式の係数は大丈夫？

①「3銅8硝」だけ覚える。



② 左辺の係数が決まれば、右辺の係数も決まる。



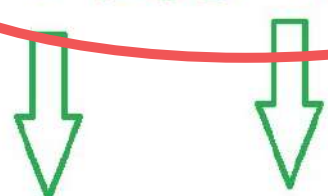
③ 金属がある部分の係数は同じ。
その他の部分の係数は半分！



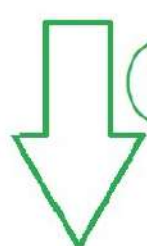
特に、銅Cuと{希硝酸}との反応は、一酸化窒素NOの実験室的製法として頻出！

反応式の係数は大丈夫？

①「1銅4硝」だけ覚える。



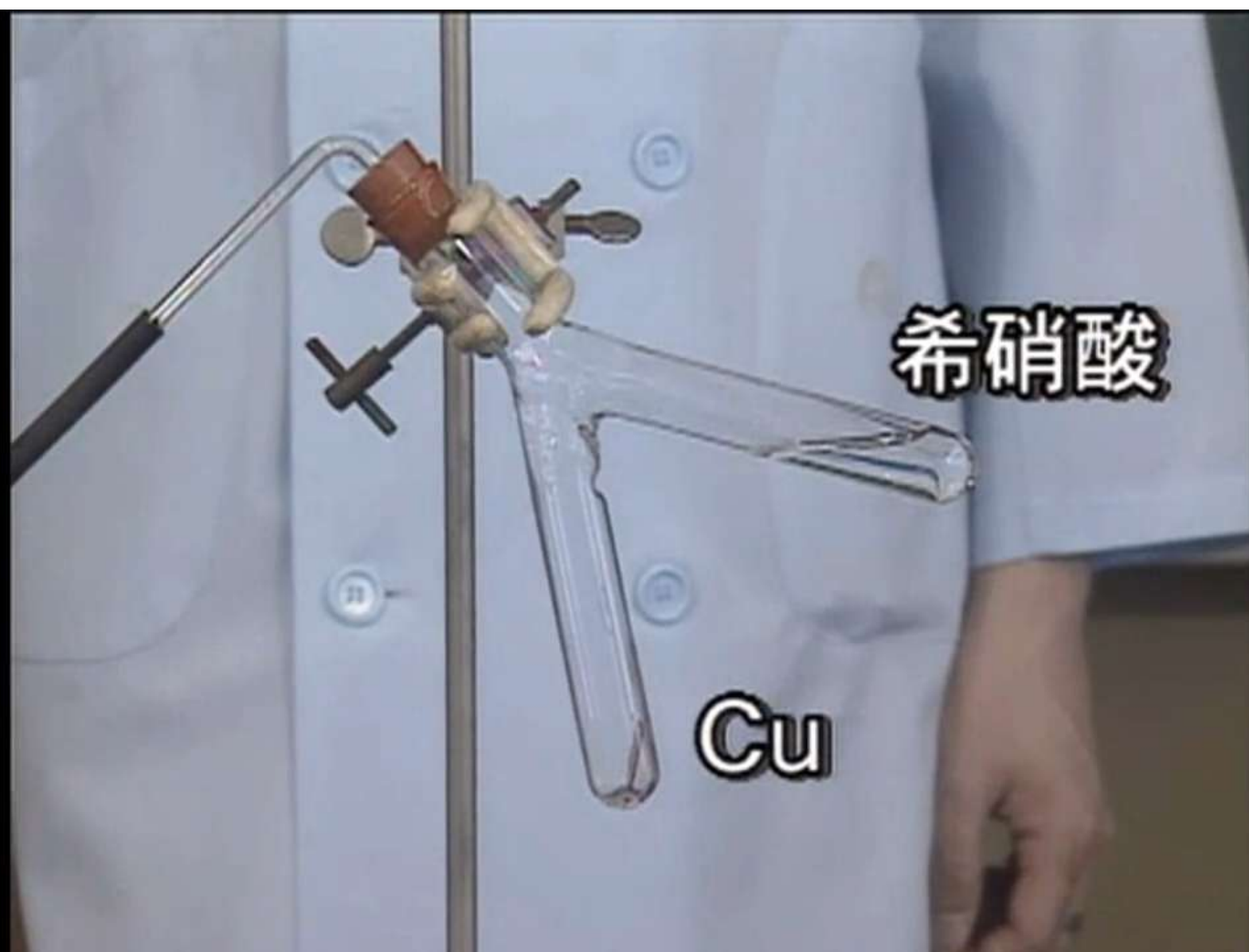
② 左辺の係数が決まれば、
右辺の係数も決まる。

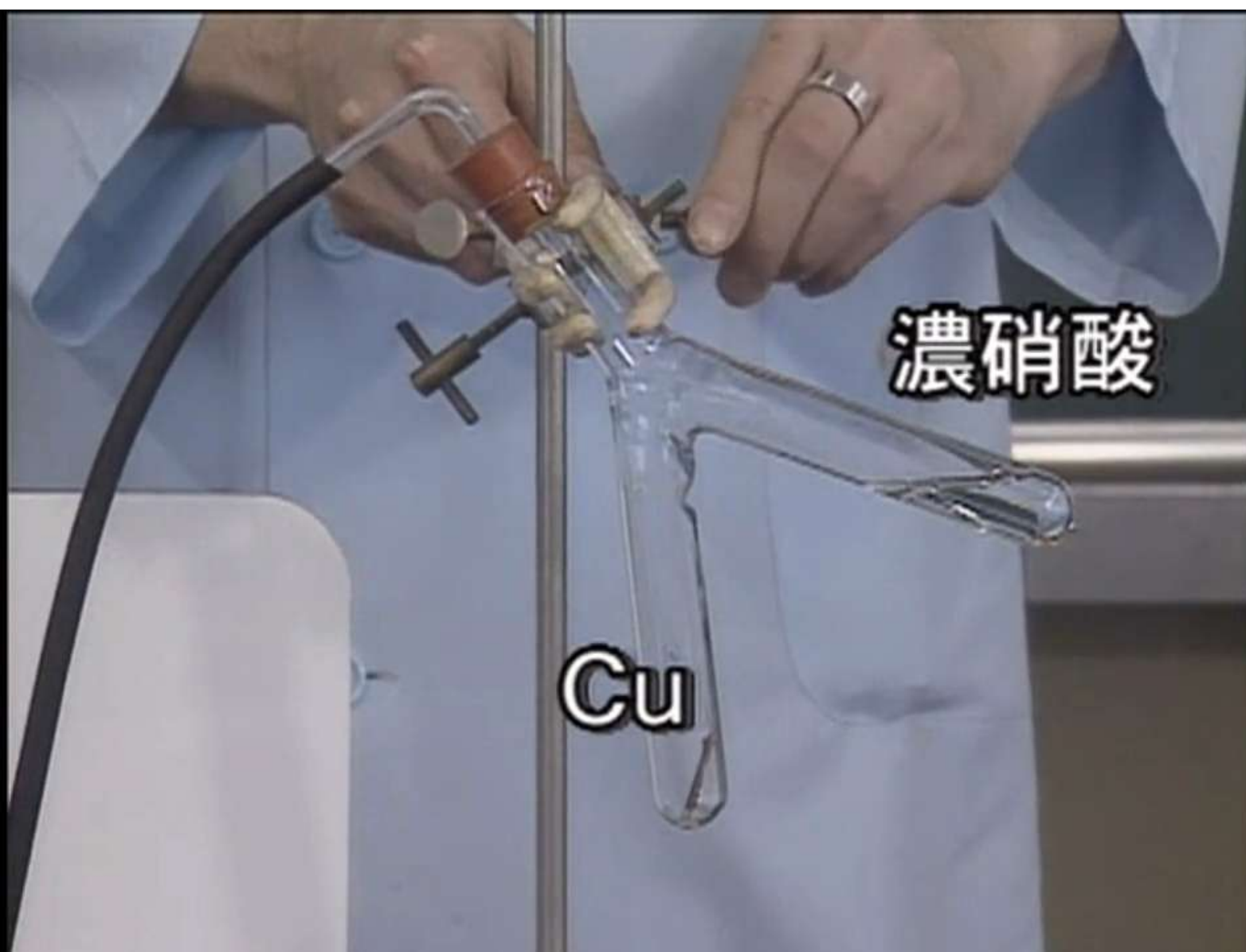


③ 金属がある部分の係数は同じ。
その他の部分の係数は半分！



特に、銅Cuと{濃硝酸}との反応は、二酸化窒素NO₂の実験室的製法として頻出！





問13 次の文中の[]に適当な化学反応式または語句を入れ、下記の設問に答えよ。

硝酸は銅Cuや銀Agのようなイオン化傾向の小さい金属を溶かすことが出来る。例えば銅と濃硝酸は[$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$]のように反応し、銅と希硝酸は[$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$]のように反応する。希硝酸を作用させた場合にも①NO中にNO₂が混在するが、NO₂は捕集時に除かれる。濃硝酸を作用させた場合にも②NO₂中にNOが混在するが、常温の空気中ではこれを気にする必要はない。また、③濃硝酸を作用させた場合に得られる気体は、温度によって色の濃さが変化する。色が変わる理由は、この場合に得られる気体は、解離平衡[$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$]で表される平衡混合気体になっており、左辺の化合物が[無]色、右辺の化合物が[赤褐色]であるためである。

設問1 下線部①について、NO₂が除かれる理由を説明せよ。

[NOは水上捕集法で捕集するが、NO₂はその際に水に溶けてしまうから。]

設問2 下線部②について、気にする必要がない理由を説明せよ。

[NOは空気に触れると、速やかにNO₂に酸化されてしまうから。]

設問3 下線部③について、お湯を入れたビーカー内で加熱した場合の色の濃さの変化を、その変化の理由と共に答えよ。

[解離平衡 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ は右向きに吸熱反応であり、加熱によって温度が上昇すると平衡が右向きに移動する。その結果、無色のN₂O₄に対して有色のNO₂の割合が増大し、混合気体の色は濃くなる。]

問14 濃硝酸ではアルミニウム、鉄、ニッケルなどを溶かすことができない。その状態を示す用語と、その状態になる理由を説明せよ。

用語; [不動態]

理由; [金属の表面に緻密な酸化皮膜が形成されて、内部を保護するため。]

NO₂の実験室的製法(工業的製法はオストワルト法で)

実験室的製法

銅に濃硝酸を加える。



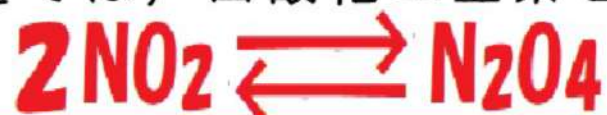
あれこれ(平衡の移動とか)と、意識できていますか？

NO₂の諸性質

状態	気体	水溶性	可溶
色、臭い	赤褐色、刺激臭	捕集方法	下方置換

反応性

- ① 常温付近では、四酸化二窒素と平衡状態にある。



- ② 低温の水に溶けて、硝酸と亜硝酸を生じる。



- ③ 温水に溶けて、硝酸と一酸化窒素を生じる。



銅に濃硝酸を加えると二酸化窒素(実は、平衡混合
気体)が発生します。加熱の必要はありません。





この緑っぽい色は、銅イオンが生成したため。二酸化窒素の影響でちょっと複雑な色合い。

CO_2
上方置換

実は、二酸化窒素と
四酸化二窒素の
平衡混合気体である。

下方置換



一定圧力(大気圧)のもとで、

加熱



体積増大
色は薄くなる？

冷却



体積減少
色は濃くなる？

あれっ？

加熱

冷却





冷却 無色



赤褐色 加熱



問13 次の文中の[]に適当な化学反応式または語句を入れ、下記の設問に答えよ。

硝酸は銅Cuや銀Agのようなイオン化傾向の小さい金属を溶かすことが出来る。例えば銅と濃硝酸は[$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$]のように反応し、銅と希硝酸は[$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$]のように反応する。希硝酸を作用させた場合にも①NO中にNO₂が混在するが、NO₂は捕集時に除かれる。濃硝酸を作用させた場合にも②NO₂中にNOが混在するが、常温の空気中ではこれを気にする必要はない。また、③濃硝酸を作用させた場合に得られる気体は、温度によって色の濃さが変化する。色が変わる理由は、この場合に得られる気体は、解離平衡[$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$]で表される平衡混合気体になっており、左辺の化合物が[無]色、右辺の化合物が[赤褐色]であるためである。

設問1 下線部①について、NO₂が除かれる理由を説明せよ。

[NOは水上捕集法で捕集するが、NO₂はその際に水に溶けてしまうから。]

設問2 下線部②について、気にする必要がない理由を説明せよ。

[NOは空気に触れると、速やかにNO₂に酸化されてしまうから。]

設問3 下線部③について、お湯を入れたビーカー内で加熱した場合の色の濃さの変化を、その変化の理由と共に答えよ。

[解離平衡 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ は右向きに吸熱反応であり、加熱によって温度が上昇すると平衡が右向きに移動する。その結果、無色のN₂O₄に対して有色のNO₂の割合が増大し、混合気体の色は濃くなる。]

問14 濃硝酸ではアルミニウム、鉄、ニッケルなどを溶かすことができない。その状態を示す用語と、その状態になる理由を説明せよ。

用語；[不動態]

理由；[金属の表面に緻密な酸化皮膜が形成されて、内部を保護するため。]

窒素の単体

窒素に関する次の文章を読み、以下の各問いに答えよ。

窒素は大気の約80%を占めている。窒素が反応性に乏しいことを利用して大気から純粋な窒素を分離することは、やはり反応性に乏しい ア を除くことが難しいため高度な技術が必要となる。このため、実験室で純粋な窒素を得るには窒素化合物、例えば (a)亜硝酸アンモニウムを熱分解する方法が便利である。

問1 空欄 ア に適当な語句を入れよ。

問2 下線部(a)の化学反応式を書け。

窒素の酸化物

窒素の酸化物に関する次の文章を読み、以下の各問いに答えよ。

一酸化窒素 NO は、生体内で神経伝達物質として働くなど、意外な役割を果たしている。この NO を実験室で簡単に得るには、(b)銅に希硝酸を作用させ、水上置換で集める。 また工業的には、(c)アンモニアを空気中の酸素と 800°C で白金を触媒として反応させて製造する。

NO に限らず、窒素の酸化物はいくつか知られているが、(d)その一つである赤褐色の気体を温水に溶かすと硝酸ができる。

問 3 下線部(b)の化学反応式を書け。

問 4 下線部(b)の実験で水上置換するのはなぜか。もっとも基本的な理由の一つを 10 字以内で説明せよ。

問 5 下線部(b)において、希硝酸が濃硝酸であった場合について、その化学反応式を書き、発生する気体の捕集方法を示せ。

問 6 下線部(b)のように、水上置換で捕集した NO に空気を若干加えると、どのような変化が見られるか。その変化に関する化学反応式を書け。

問 7 下線部(c)の化学反応式を書け。

問 8 下線部(d)の化学反応式を書け。

問 9 下線部(d)において、高温の水が低温の水であった場合について、その化学反応式を書け。

窒素の単体と酸化物に関する問題の解答

問 1 希ガス

問 2 $\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

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

問 4 水に溶けにくいので。(10 字)

問 5 化学反応式 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$

捕集方法 下方置換

問 6 $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$

問 7 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

問 8 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

問 9 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$

アンモニアの工業的製法

アンモニアの工業的製法に関する次の問いに答えよ。なお、それぞれの問いの下にある選択肢から選んで記号で答えよ。

問 1 窒素と水素からアンモニアを工業的に合成する方法を何法と呼ぶか。

- (ア) チーグラー法 (イ) ハーバー・ボッシュ法 (ウ) オストワルト法
(エ) アンモニアソーダ(ソルベー)法 (オ) テルミット法

問 2 この合成法では生成ガスであるアンモニアに未反応の窒素と水素が混ざっている。生成ガスと未反応ガスを分離するために、アンモニアに対してどのような手法が使われているか。

- (ア) 冷却して凝縮させる。 (イ) 遠心分離する。
(ウ) 加熱して分別する。 (エ) 水に溶かして分別する。
(オ) 加圧して凝縮させる。

問 3 この合成反応を効率よく行わせるために工業的には触媒を使う。この反応に使われる触媒の主成分はどれか。

- (ア) Ni (イ) CuO (ウ) Fe_3O_4 (エ) V_2O_5 (オ) ZnO (カ) Pt

問 4 この合成反応をより高い温度で行った場合、反応はよりどのようなになるか。

- (ア) アンモニアの生成方向に平衡がかたよる。
(イ) アンモニアの生成とは逆の方向に平衡がかたよる。
(ウ) 平衡のかたよりは温度に依存しない。

アンモニアの実験室的製法

アンモニアの実験室的製法に関する次の問いに答えよ。

問 5 実験室では、一般に、アンモニアは、 塩と の混合物を することによって発生させる。

(1) ～ の中へ語句を入れ、上の文を完成させよ。

(2) 実際の反応例を 1 つあげ、化学反応式で記せ。

(3) アンモニアの乾燥剤として適切なものを**解答群**の中から選べ。

〈解答群〉 (ア) ソーダ石灰 (イ) 濃硫酸 (ウ) P_4O_{10}

(エ) CaCl_2

(4) 実際にアンモニアを発生させたとき、どのような方法で捕集するか。

解答群の中から選べ。また、なぜそのようにするのか理由を述べよ。

〈解答群〉 (ア) 上方置換 (イ) 下方置換 (ウ) 水上置換

アンモニアの反応

アンモニアの反応に関する次の問いに答えよ。

問 6 アンモニアの検出方法（検出反応）について 30 字以内で述べよ。

問 7 アンモニアから尿素を合成する際の化学反応式を書け。

アンモニアに関する問題の解答

問 1 (イ) 問 2 (ア)

問 3 (ウ) 問 4 (イ)

問 5 (1) アンモニウム 強塩基 加熱



(3) ア

(4) ア 理由 水に極めて溶けやすく、空気よりも軽いので。

問 6 アンモニアと塩化水素とが空气中で触れると、白煙が生じる。(28 字)



硝酸の製法

硝酸の工業的な製造は、1902年にドイツの **ア** が開発したアンモニアを空気酸化する方法により行われている。その工程は、

（第一段階） アンモニアと過剰の空気との混合物を **イ** などを触媒として約 **あ** °Cに加熱し、**ウ** をつくる。

（第二段階） **い** 後、さらに **ウ** を空气中で酸化して **エ** とする。

（第三段階） **エ** を **う** に吸収させて硝酸にする。

という3つの段階からなっている。硝酸はこの方法で大規模に製造され、肥料、染料、医薬品その他の有用物質の生産に広く用いられている。

問1 文中の空欄 **ア** ～ **エ** に適当な語句を入れよ。

問2 文中の空欄 **あ** に適当な温度を、次の中から選び、番号で答えよ。

- ① 200 ② 800 ③ 1400 ④ 2000

問3 文中の空欄 **い** に適当な語句を、次の中から選び、番号で答えよ。

- ① 冷却 ② 加熱

問4 文中の空欄 **う** に適当な語句を、次の中から選び、番号で答えよ。

- ① 冷水 ② 温水

問5 各段階の化学反応式を記せ。

問6 第一段階から第三段階までを1つの化学反応式にまとめて記せ。

問7 標準状態で 0.952 m^3 のアンモニアを完全に硝酸にした場合、63.0%の硝酸（水溶液）が何 kg 得られるか。有効数字3桁で答えよ。ただし、標準状態では、1 mol の気体の体積は 22.4 L であり、原子量は、 $\text{H}=1.0$, $\text{N}=14.0$, $\text{O}=16.0$ とする。

硝酸の性質

硝酸の性質に関する次の文章を読み、以下の各問いに答えよ。

硝酸は強い酸性を示すとともに強い酸化剤として働く。このために、水素より オ の小さい え などの金属も溶かすことができる。ただし、 お などは、希硝酸には溶けるが、濃硝酸には金属表面に酸化被膜ができるために溶けなくなってしまう。このような状態を カ という。

問 8 文中の空欄 オ , カ に適当な語句を入れよ。

問 9 文中の空欄 え , お のそれぞれに適当な金属の組み合わせを、次の中から選び番号で答えよ。番号は、重複しても構わない。

- ① Al, Fe, Ni ② Zn, Fe, Ni ③ Al, Zn, Sn
④ Cu, Hg, Ag ⑤ Cu, Ag, Au

問 10 硝酸ナトリウムを用いた硝酸の実験室的な製法について、その化学反応式を記せ。

問 11 硝酸は本来無色であるが、黄褐色をおびていることが多いのはなぜか。

硝酸に関する問題の解答

- 問 1 ☐ ア オストワルト ☐ イ 白金
☐ ウ 一酸化窒素 ☐ エ 二酸化窒素

問 2 ②

問 3 ①

問 4 ②

問 5 (第一段階) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

(第二段階) $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$

(第三段階) $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

問 6 $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

問 7 4.25(kg)

問 8 ☐ オ イオン化傾向 ☐ カ 不動態

問 9 ☐ え ④ ☐ お ①

問 10 $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$

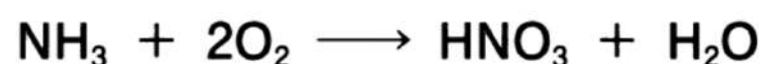
問 11 分解によって生成した二酸化窒素などを含むため。

問 7 の考え方

標準状態で 0.952 m^3 のアンモニアは

$$\frac{0.952 \times 10^3}{22.4} = 42.5 \text{ (mol)}$$

に相当します。また、オストワルト法を一つにまとめた化学反応式、



より明らかに、1 mol のアンモニアからは 1 mol の硝酸が生成します。

すなわち、標準状態で 0.952 m^3 のアンモニアからは、42.5 mol の硝酸が生成します。

よって、得られた 63.0%硝酸(水溶液)の質量を x (kg) とすると、硝酸の分子量は 63.0 なので、

63.0%硝酸中の $\text{HNO}_3(\text{g}) = \text{NH}_3$ から生成した $\text{HNO}_3(\text{g})$

$$x \times 10^3 \times \frac{63.0}{100} = 63.0 \times 42.5$$

より、

$$x = \underline{\underline{4.25 \text{ (kg)}}}$$

問7

の 63.0%硝酸(水溶液) が得られるとわかります。

リンの単体

次の文章を読み、以下の各問いに答えよ。

リンは、自然界には、単独では存在しないが、リン酸カルシウムなどの形で産出する。(a)リン酸カルシウムを電気炉でコークス（成分は C と考えよ）とケイ砂（成分は SiO_2 と考えよ）と混合し強熱するとリンは蒸気となって発生する。(b)この蒸気を水中に導くと黄リンが得られる。赤リンはこの黄リンとは同素体の関係にある。

問 1 下線部(a)の主反応を 1 つの化学反応式にまとめて表現せよ。

問 2 下線部(b)で蒸気を水中に導くのはなぜか。35 字以内で述べよ。

問 3 黄リン分子はどのような結合によってどのような幾何学的構造をもつか、その概略を 30 字以内で述べよ。

問 4 黄リンを赤リンに変えるには普通はどのような処理をするか。20 字以内で述べよ。

リンの化合物

次の文章を読み、以下の各問いに答えよ。計算に必要ならば、 $\log_{10}2=0.30$ を用いよ。

(c)リンを過剰の酸素中で燃焼させると十酸化四リンが得られる。(d)この十酸化四リンを水と反応させると、通常単にリン酸と呼ばれるオルトリン酸をつることができる。リン酸は、エステルなどさまざまな形で生体内において本質的に重要な役割を果たしている。リン酸は、3価の酸であり、第一、第二、第三電離定数の値は、 25°C でそれぞれ 7.5×10^{-3} , 6.2×10^{-8} , および 2.1×10^{-13} (mol/L) である。

リン酸塩は植物の成長に重要な役割を果たす。しかし、代表的なリン酸塩の一つであり、リン鉱石の主成分であるリン酸カルシウムは水に難溶である。そこで、(e)リン酸カルシウムを硫酸と反応させ、水溶性のリン酸二水素カルシウムと硫酸カルシウムの混合物として肥料に用いる。

問 5 下線部(c)の反応を化学反応式で表現せよ。

問 6 下線部(d)の反応を化学反応式で表現せよ。

問 7 リン酸の 0.053 mol/L 水溶液の pH はいくらか。小数点以下第 1 位まで求めよ。計算の概要も記せ。なお 1 価の弱酸の $[\text{H}^+]$ は、弱酸の濃度を C (mol/L), その電離定数を K (mol/L) とすると,

$$[\text{H}^+] \doteq \sqrt{CK}$$

と近似できる。

問 8 下線部(e)の反応を化学反応式で表現せよ。

問 9 下線部(e)の肥料（混合物）は何と呼ばれるか。

リンに関する問題の解答

問 1 $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \longrightarrow 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO} + \text{P}_4$

問 2 リンの蒸気は、空気中の酸素に触れると反応して十酸化四リンになる。(34 字)

問 3 4 個のリン原子が共有結合してできた正四面体構造をもつ。(27 字)

問 4 密閉容器中で空気を絶って加熱する。(17 字)

問 5 $4\text{P} + 5\text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$

黄リンの燃焼を意識する場合： $\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$

問 6 $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$

問 7 計算の概要：第一電離定数の値に比べて、第二、第三電離定数の値は極めて小さいので、第一段階の電離だけを考えることにする。すると、題意より、

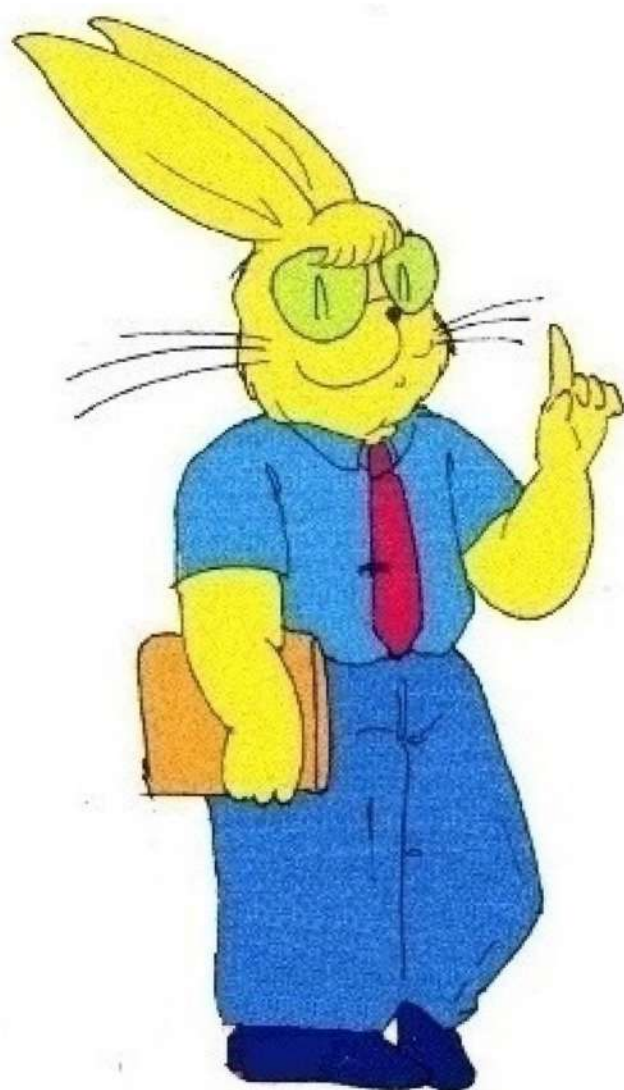
$$[\text{H}^+] \doteq \sqrt{CK} = \sqrt{0.053 \times 7.5 \times 10^{-3}} \doteq 2 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(2 \times 10^{-2}) = 2 - 0.30 = 1.70$$

求める pH：1.7

問 8 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4$

問 9 過リン酸石灰



お疲れ様でした。