大学入試化学 無機化学編 No10

銅(金・銀)

1. 銅の単体は、(A)色の光沢をもった金属で、(B)伝導性や(C)伝導性がよく、また(D)性や(E)性も大きい。単体は湿った空気中で長時間放置すると、(F)と呼ばれるさびを生じる。銅と(G)の合金はさびにくく、丈夫で太古から使われ、現在でも鋳物や(H)に使われる。黄銅は銅と(I)の合金で、美しく成形しやすいので、楽器や仏具、(I)に使われる。白銅は銅と(I)の合金で加工性がよく、変質しにくいので、(I)や船舶部品などに使われる。

銅の主な鉱石は(K)である。これを溶鉱炉で加熱して硫化銅(I)とした後、転炉で酸素と反応させると純度約99%の粗銅が得られる。

$$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2 \cdots (1)$$

さらに薄い純銅板を(L)極、粗銅板を(M)極として硫酸銅(II) 水溶液中で電気分解すると、粗銅板は主に(N)となって溶け出し、純銅板には純度 99.99 %以上の純銅が析出する。この操作を銅の(O)という。このとき、粗銅中に含まれる(I) や(I) は溶液中に溶け出す。一方、(I) や(I) は溶液中に溶け出す。一方、(I) や(I) は溶け出さずに(I) 極の下に堆積する。これを(I)という。

問1 空欄(A)から(R)にあてはまる適当な言葉や物質名を答えなさい。

問2 化学反応式(1)において、反応前後で酸化された原子を1つ、および還元された原子を2つあげ、それぞれの酸化数の変化を例にならって答えなさい。

例: $Mn + 7 \rightarrow +2$

(2015 和歌山大)

2. 11 族元素の単体に関する次の文章を読み、問1~問6に答えよ。

11 族元素である金 Au、銀 Ag および銅 Cu は、いずれも工業的に広く用いられる重要な金属元素である。これらは同族元素であるものの、化学的性質に違いが見られる。たとえば、これらの金属元素の単体を熱濃硫酸に入れると、①Ag および Cu は溶けるのに対し、Au は溶けない。一方、それらの金属を湿った空気中に保持すると、Cu の表面には緑青が生じるのに対し、Au や Ag は目立った変化を示さない。しかし、湿った空気中に硫化水素 H2S が存在すると、Ag も表面に黒色の[ア]を生成する。Au は化学的安定性が極めて高いが、酸化力の非常に強い②王水には溶ける。

三種類の金属の化学的性質は上述のように異なるものの、類似した特徴も多い。例えば、いずれの金属も室温で③面心立方格子の結晶構造をもち、④それぞれの金属原子がよく混ざりあった合金をつくる。また、いずれの金属も比較的柔らかく、電気をよく通し、熱をよく伝える。特に[い]は金属の中で最も展性・延性に富み、[う]は金属の中で電気や熱を最もよく通す。

問1 下線部①について、Cu が熱濃硫酸に溶けるときの化学反応式を記せ。

問2 [あ]に入る適切な化学式を記せ。

問3 下線部②について、王水は2つの酸の混合物である。その2つの酸に組合せを次の(P)~(ウ)から選び、記号で答えよ。また、王水はそれらの酸を何対何の体積比で混合した溶液か答えよ。なお、体積比の解答順序は、選択した記号にある酸の順序に対応させよ。

- (ア) 濃硫酸と濃塩酸
- (イ) 濃塩酸と濃硝酸
- (ウ) 濃硝酸と濃硫酸

問4 下線部③について、面心立方格子の単位格子中に含まれる Ag の質量が $7.2 \times 10^{-22}g$ であるとき、Ag 原子 1 個の質量 (g) を有効数字 3 桁で答えよ。また、Ag の原子量を有効数字 3 桁で答えよ。

問 5 下線部④の性質を利用し、Au と Ag や Cu を混ぜ合わせた合金が様々な分野で利用されている。例えば、質量百分率が 75%の Au と 25%の Cu からなる合金は、一般的に「18 金」とよばれている。この 18 金に含まれる Au 原子の原子数百分率(%)(全原子数に占める Au 原子数の割合(%))を有効数字 2 桁で答えよ。

問6 [い]および[う]に入る適切な元素を、元素記号で記せ。

(2015 北海道大)

3. 次の文章を読み、問1~問6に答えよ。

銅は水素よりもイオン化傾向が小さいため、塩酸には溶けない。硝酸銀の水溶液に 銅線をつけると、①<u>銅は酸化されてイオンとなり、銅線のまわりに固体が析出する</u>。 また、硝酸や熱濃硫酸など酸化力をもつ酸を用いると銅を溶かすことができる。濃硝 酸が銅を酸化する反応は次式で表される。

 $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$

銅は様々な金属と合金をつくり、代表的なものに亜鉛との合金である黄銅(ဋೄ織)がある。黄銅に含まれる銅の各含有量は、②硝酸を用いて黄銅をすべて溶かし、水で <u>希釈した後、水溶液中の銅(II)イオンのみを定量する</u>ことによって求められる。また、 ③電気分解によって銅のみを電極上に析出させ、その質量から求めることもできる。

問1 下線部①において、析出する固体の名称を答えよ。また、0.064gの銅が溶けだしたときに析出する固体の物質量を求めよ。

問2 硝酸が二酸化窒素に還元される反応を、次式に示すような電子を含む反応式で記せ。

例
$$MnO4 + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

問3 下線部②において、黄銅を溶かして得られた酸性水溶液に硫化水素を通じて銅 (II)イオンのみを硫化銅(II)として沈殿させ、その質量から黄銅中の銅の含有量を求めようとしたがうまくいかなかった。その原因として最も適切なものを次の(a) \sim (d) の中から一つ選び、記号で答えよ。

- (a) 酸性条件では硫化銅(Ⅱ)が沈殿しないため
- (b) 酸性条件では硫化亜鉛も沈殿するため
- (c) 硝酸と硫化水素が反応して沈殿を生じるため
- (d) 硫化水素を通じると銅(Ⅱ)イオンが金属銅に還元されるため

問4 黄銅の釘 0.10g を濃硝酸で完全に溶かした後、水で希釈して正確に 20mL とした。希釈後の銅(II)イオン濃度は 0.05mol/L であった。この黄銅の釘に含まれていた銅の質量を求めよ。

問5 下線部③において、炭素電極を用いて電気分解すると、陰極には銅が析出し、陽極からは気体が発生した。ある一定時間電気分解を行ったところ、陰極の質量は 0.016g 増加した。陽極で発生した気体の名称を記せ。また、標準状態 $(0^{\circ}C, 1.01 \times 10^{\circ}Pa)$ での気体の体積は何 L になるか。有効数字 2 桁で答えよ。

問6 黄銅以外にも様々な金属の合金が使われている。次の(あ)~(う)に該当する金属を元素記号で答えよ。

- (あ)銀白色の柔らかい金属で、展性・延性に富む。この金属と少量の銅、マグネシウムなどとの合金はジュラルミンと呼ばれ、軽量で強度が大きいので航空機の機体などに利用される。
- (い)銀白色の光沢をもち、融点が比較的低く、展性・延性に富む。この金属と鉛の合金ははんだとして知られ(最近では、鉛を含むはんだは環境問題のため使われなくなった)、電子回路で電子部品をプリント基板に固定するために使われる。
- (う) この金属は常温、常圧で液体である。この金属の蒸気は神経を侵し極めて有毒である。この金属は他の金属をよく溶かし、アマルガムと呼ばれる合金をつくる。

(2015 大阪市立大)

4. 次の文章を読み、問1~問4に答えよ。

銅は[ア]族に属する遷移元素であり、常温での結晶は[イ]格子である。ま た、熱や電気の伝導性が高く、展性や延性は同族の[ウ]についで大きい。銀は鉄 や亜鉛にくらべてイオン化傾向が[エ]く酸化されにくい。また、水素よりイオン 化傾向が[オ]いため、塩酸や希硫酸とは反応しない。しかし、酸化力の[カ] い①熱濃硫酸や硝酸と反応し溶解する。

銀(I)イオンを含む水溶液にアンモニア水溶液を加えると[キ](褐色)の沈殿が 生成し、さらに②アンモニア水溶液を過剰に加えると、[キ]は溶けて無色の水溶 液になる。

一方、銀(I)イオンを含む水溶液にハロゲン化物イオンを加えるとハロゲン化銀を 生じる。ハロゲン化銀のうち、フッ化銀は水に対する溶解度が高いため沈殿を生じに くく、塩化銀([a])、臭化銀は([b])、ヨウ化銀([c])は水に難 溶性の沈殿を生じる。塩化銀や臭化銀は[ク]によって分解し、銀が析出する。こ の性質を[ケ]性といい、臭化銀は写真の[ケ]剤に利用されている。

問1 文章中の[ア]~[ケ]に適切な用語または数字を書け。

問2 下線①について、以下の設問(1)と設問(2)に答えよ。

- (1) 銀が熱濃硫酸に溶解するときの化学反応式を書け。
- (2) 銀を濃硝酸に溶解すると、赤褐色で刺激臭のある気体が発生する。この化学反応 式を書き、発生した気体を構成している元素をその酸化数を書け。

問3 下線②について、この化学反応式を書け。また、生じる錯イオンの名称を書け。

問4 文章中の「 a]~「 c]はハロゲン化銀それぞれの沈殿の色を示している。 次の(1)~(6)のうち、正しい沈殿の色の組み合わせを選び、その番号を書け。

- (1) (a) 淡黄色
- (b)黄色
- (c)淡赤色

- (2) (a) 黄色
- (b)白色
- (c)淡黄色

- (3) (a) 白色
- (b) 淡黄色 (c) 白色

- (a)淡赤色 (4)
- (b)白色
- (c) 淡黄色

- (5) (a) 白色
- (b)淡黄色
- (c)黄色
- (6) (a) 淡赤色 (b) 黄色 (c) 白色

(2012 岩手大)

5. 以下の問いに答えよ。

問1 金、銀、銅のような金属が、展性や延性に富む理由を50字程度で説明せよ。

問2 銅の結晶は、面心立方格子の結晶である。単位格子の一辺の長さを a [cm]、銅の密度を d [g/cm3] とし、アボガドロ定数を NA [/mol] として、銅の原子量を表せ。 問3 Cu²⁺を含む水溶液に、アンモニア水を少しずつ加えていくときに起こる現象を 100 字程度で説明せよ。

問 4 Ag⁺, Cu²⁺, Al³⁺を含む水溶液から Cu²⁺を分離する操作を、80 字程度で説明せよ。

問 5 80°Cの硫酸銅(II)飽和水溶液 100g をしばらく放置したところ、水が蒸発し、20°C の水溶液になり、硫酸銅(II)五水和物の結晶が 50.0g 析出した。このとき水は何 g 蒸発したか。ただし、硫酸銅(II)の 20°Cおよび 80 度での水に対する溶解度は、それぞれ 20.2g/100gH₂O,および 56.0g/100gH₂O である。有効数字 3 桁で答えよ。

問6 銅を用いて、二酸化窒素を発生させるときにおこる反応の化学反応式と、その 捕集方法を書け。

問7 フェーリング液にアルデヒド基を持つ化合物を作用させたところ、赤色になった。赤色になった理由を簡潔に説明せよ。

問8 希硫酸に亜鉛と銅板を浸して、電池(ボルタ電池)を作製した。正極で起こる 化学反応および負極で起こる化学反応をイオン反応式で書け。

問9 陰極に銅板、陽極に炭素棒を用い、塩化銅(Π)水溶液に一定電流を1時間流して電解したところ、陽極では、ある物質が0.028mol 生成した。生成した物質の名称および電流値を書け。有効数字 2 桁で答えよ。

(2014 茨城大)

6. 次の分を読み、以下の各問いに答えよ。

硫酸銅(II) 五水和物を水に溶かすと青色の水溶液になった。この水溶液に少量の(a) アンモニア水を加えると(b) 沈殿が生じた。続けてアンモニア水を多量に加えると(c) 沈殿は再び溶解した。

硝酸銀を水に溶かすと無色の水溶液になった。この水溶液に少量のアンモニア水を加えると(d) <u>沈殿</u>が生じた。これにさらに過剰のアンモニア水を加えると(e) <u>沈殿は再</u>び溶解した。

問1 下線部(a)に関して、アンモニア分子を電子式で記せ。また、アンモニア分子の中の水素原子と窒素原子の化学結合を何というか答えよ。

問2 下線部(b)の沈殿を生じた反応をイオン反応式で示せ。

問3 下線部(c)で再び溶解した後の水溶液の色は何色か答えよ。

問4 下線部(d)の沈殿を生じた反応をイオン反応式で示せ。また、沈殿物の色は何色か答えよ。

問5 下線部(c), (e) では、銅イオンおよび銀イオンにアンモニア分子が配位結合している。このようなイオンを何というか。また、配位結合はどのような結合か簡単に説明せよ。

問6 下線部(e)でアンモニア分子が配位したイオンの名称を記せ。

(2017 熊本大)

7. 次の文章を読み、以下の問1~問5に答えよ。

銅は、自然銅として存在するため、先史時代から用いられてきた金属である。銅は 新石器時代から用いられてきたが、やわらかいため用途は限られていた。合金にする と銅よりも硬くなることを利用して、銅とスズの合金である青銅が開発され、それを 成型して様々な青銅器を作り出す金属加工技術が体系化された。現在においても、電 気伝導性および熱伝導性の高さから、銅は電気配線や熱交換器など様々な工業製品に 利用されている。

また、銅は古代から硬貨の材料として用いられている。現在、造幣局で製造している通常の十円硬貨は純銅製ではなく亜鉛を 3~4%、スズを 1~2%含む青銅である。また、五円硬貨は亜鉛を 30~40%含む黄銅、五十円硬貨や百円硬貨はニッケルを 25%含む白銅、五百円硬貨は銅と亜鉛およびニッケルの合金である。

銅の精錬過程において、まず銅鉱石に酸素を反応させて酸化銅(I)を生成し、これを還元する操作を行うが、銅以外の金属を含む粗銅が得られる。その後、粗銅を陽極、純銅を陰極として硫酸酸性硫酸銅(Ⅱ)溶液を用いて電気分解を行う電解精錬法により、純銅が得られる。銅は塩酸や希硫酸とは反応しないが、(a)濃硝酸との反応により気体 Aが発生し、(b)希硝酸との反応により気体Bが発生する。

問1 下線部(a),(b)で生じる反応を化学反応式で記せ。

問2 気体Aを容器に密閉すると気体Cと以下の式で示す平衡状態になることが知られている。

2 A **⇒** C

以下の(1)と(2)に答えよ。

- (1) 気体 C の化学式を記せ。
- (2) ある温度で気体 A を容積一定の容器に 100 kPa になるまで入れた。(この時点では、反応は起こっていなかった。) その後、十分な時間がたつと平衡状態になった。そのときの容器内の圧力は 80 kPa であった。平衡状態における気体 A と気体 C の分圧 (kPa) および圧平衡定数 Kp を求め、3 桁目を四捨五入して有効数字 2 桁で記せ。

問3 粗銅中には亜鉛や銀などの不純物が含まれている。電解精錬により亜鉛と銀の それぞれが取り除かれる理由を2行以内で記せ。

問4 亜鉛と銀のみを不純物として含む粗銅と純銅を用いて電気精錬を行った。 $1.930\times10^5\mathrm{C}$ の電気量を流したところ、粗銅の質量が $64.00\,\mathrm{g}$ 減少した。減少量のうち、銅の質量は $62.23\,\mathrm{g}$ であった。粗銅 $64.00\,\mathrm{g}$ に含まれていた銀の質量 (g) を求め、3 桁目を四捨五入して有効数字 2 桁で記せ。ただし、粗銅の組成は均一であり、流れた電流はすべて電気分解に使われたとする。なお、解答に至る導出過程も示すこと。

問5 純銅と黄銅を十分な量の希硝酸と反応させて完全に溶解させた溶液を調製した。 どちらが黄銅を処理した溶液であるかを、沈殿生成反応を利用して判断する方法を2 行以内で記せ。ただし、溶液の色では区別できないものとする。

(2015 名古屋工大)

8. 以下の文章を読んで、問1~問6に答えよ。

11 族元素は、周期表の下から、金 (79Au)、銀 (Ag)、銅 (29Cu) といずれもオリンピックのメダルに採用されている遷移元素である。銅メダルの英語はブロンズ (青銅) メダルなので、実際には銅と[ア]の合金ということになる。

メダルに採用されているのは太古の昔から人類によって使われてきた証しでもある。 銅は赤銅色、銀は銀白色、金は黄金色と、それぞれの金属名が入った色で表現される。 いずれも化合物が特有の色を持ち、単体として自然界から産出される元素である。

三元素は同族元素なので、性質は似ている。いずれもイオン化傾向が水素よりも小さいため、酸化力が強い酸でなければ溶かすことができない。11 族元素のイオン化傾向は周期表の下に行くほど[a]。いずれの元素も電気を通しやすく、加工もしやすい。[イ]は電気伝導性が最も高く、[ウ]は最も延性や展性が高い。一方、違いもある。銅は1価と2価、銀は1価、金は3価と、なりやすい陽イオンの価数が違う。生じる錯イオンの配位数は、銅と金が通常4であるが、銀は異なっている。

単体の銀は、空気中の酸素と化合しにくいが、硫化水素とは反応して[A]色の硫化物を与える。水溶液中の銀イオンは、塩化物イオンと反応して[B]色、臭化物イオンとは[C]色、ヨウ化物イオンとは[D]色の沈殿を生じる。少量のアンモニア水との反応では、[E]色の[エ]が沈殿するが、大過剰に加えると[オ]が生じて[F]色の溶液に変わる。

単体の銅は、湿った空気中では酸化され、[G]色のさびを生じる。加熱すると [H]色の酸化銅(Π)になり、さらに 1000° C以上で加熱すると[I]色の酸化銅(Π)になる。水溶液中の銅(Π)イオンはハロゲン化物イオンとは沈殿を生じないが、水酸化物イオンと反応して[J]色の沈殿を生じる。この沈殿は加熱すると [K]色に変わる。

問1 [ア]~[オ]該当するに適切な語句を記せ。

問2 [A]~[K]に適切な色を記せ。

問3 [a]に該当する適切な語句を記せ。

問4 下線を引いた酸化力の強い酸と金の反応式を下に示す。a から g までの係数を答えよ。

 $Au + aHNO3 + bHCl \rightarrow [AuClc]^d + eNO + fH2O + gH^+$

問5 銅片を空気中で加熱したところ、その一部が酸化されて酸化銅(Π)が生成し、100gになった。酸化物のみを希硫酸で溶かし、得られた水溶液を加熱して水分を一部蒸発させて室温に戻したら、硫酸銅(Π)五水和物が50g 析出した。このとき、残った水溶液の質量は24g であった。初めの金属銅の何%が酸化されたのか、小数点以下を四捨五入して求め、その値を答えよ。なお、室温での硫酸銅(Π)の溶解度を20[g/100gの水]とし、過剰に加えた希硫酸は無視でき、残った水溶液は硫酸銅(Π)の飽和水溶液であったものとする。

(2015 東京理科大・理)

9. 次の文章を読み、問1~5に答えなさい。

銅は、単体として天然にも存在するが、工業的には鋓石を製錬して製造される。黄銅鉱(主成分(CuFeS₂)なとの銅鉱石を空気を吹き込みながら加熱すると、鉱石中の鉄や硫黄成分は酸化されて除去される。この方法によって不純物を含む粗銅が得られる。

また、粗銅を製造するときに発生する気体は、濃硫酸の工業的製造に利用される。この製造法は、接触法と呼ばれている。まず、銅鉱石中の硫黄成分は、酸化されると無色で刺激臭のある気体[ア]となる。この気体を乾燥した空気とともに 400~600℃において[イ]を主成分とした触媒層に通しると、化されて[ウ]となる。さらに[ウ]を 97~98%の硫酸に吸収させ[エ]としこれを希硫酸で希釈することにより濃硫酸が製造される。

粗銅から純銅を得るためには電解精錬を行う。電解精錬では、電解液である硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液中で粗銅板を[A]極、純銅板を[B]極として $0.2 \sim 0.5 \rm V$ の低電圧で電気分解を行う。このとき、粗銅板に含まれている亜鉛、銀、金などの不純物金属のうち、(a)銅よりもイオン化傾向が大きい不純物金属は、銅(II)イオンとともに陽イオンとなって電解液中に溶け出す。これと同時に、電解液中の銅(II)イオンは還元され、[B]極上に析出する。この操作によって[B]極上に純度 99.99%以上の純銅が得られる。また、[A]極の下には、電解液中に溶け出さなかった不純物金属が沈殿する。(b)この沈殿物に含まれる金属は、別の操作により回収される。

問1 銅に関する記述として正しいものを次の①~⑤より2つ選択し、その番号で答えなさい。

- ① 鋼は空気中で加熱されると赤色の酸化銅(II)を生じる。
- ② 銅は濃塩酸に塩素を発生しながら溶解する。
- ③ 5円硬貨には、黄銅と呼ばれる銅とスズの合金が素材に用いられている。
- ④ 銅を湿った空気中に長期間放置すると、緑青と呼ばれるさびが生しる。
- ⑤ 熱した銅は塩素によって酸化されて塩化銅(II)となる。

問2 [ア]~[エ]にあてはまる適当な化合物名または語句を記しなさい。

問3 [A], [B]にあてはまる適当な語句を記しなさい。

問4 下線部(a)に関して、電解液中に亜鉛、鉄、銅が二価イオンとなって溶け出したとする。この電解液を少量試験管に取り出し、硫化水素を通じたとき、試験管内に沈殿が生じた。この沈殿物の化学式を答えなさい。また、その色を答えなさい。

問5 下線部(b)に関して、この沈殿物には銀と金の単体のみが含まれていたとする。この沈殿物に濃硝酸を加えると、気体を発生しながら銀が溶解した。この反応の化学反応式を記しなさい。また、発生した気体の色を答えなさい。

(2011 秋田大)

10. 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

銅の単体は、赤みを帯びた軟らかい金属である。熱伝導率(熱の伝わりやすさ)と電気伝導率(電気の伝わりやすさ)は、金属の中では、[ア]に次いで大きく、展性や延性も[イ]や、[ア]に次いで大きいため、銅鋼は電線などの電気材料に広く用いられている。銅と[ウ]との合金を黄銅、スズとの合金を[エ]という。

銅を 1000℃以下で空気中で加熱すると黒色の[(a)]となり、1000℃以上の高温で加熱すると赤色の酸化物[(b)]となる。

黄銅鉱 CuFeS2などの銅の鉱石を還元して得られる銅は、純度が低く粗銅とよばれる。(c) 粗銅を電気分解することにより、99.99%以上の高純度の銅が得られる。粗銅板を [オ]極、純銅板を[カ]極として交互に並べ、硫酸銅(II)水溶液中で電圧をかけて電気分解を行う。粗銅中の[(d)]などよりイオン化傾向が大きい金属は陽イオンとなって溶け出し、溶液中に残り、[(e)]などの銅よりイオン化傾可が小さい金属は[キ]極板の下に沈殿する。

問1 [ア]~[エ]に適切な物質名を、[オ]~[キ]に語句を記せ。

問2 [(a)]および[(b)]に化学式を記せ。

問3 下線部(c)の高純度銅の製造法を何とよぶか。その名称を記せ。

問4 (d)および(e)に相当する金属を下の選択肢からそれぞれ2つ選び、元素記号で記せ。

銀,鉄,金.ニッケル

(2012 法政大)

11. 次の文章を読み下記の設間に答えよ。

銅は赤みを帯びた金属光沢を持ち、展性、延性および電気・熱伝導性に優れている。銅はそれ自身では柔らかいので、硬度を高めるために合金の形で利用することが多い。銅と[(a)]との合金[(b)]は、[(b)]0円硬貨に用いられている。また、銅と[(c)]1との合金[(d)]1は、[(c)]1との合金[(d)]1は、[(c)]1との合金[(d)]1は、[(d)]1は、[(d)]2の合金[(d)]3と呼ばれるさびを生じる。銅を[(d)]3と呼ばれるさびを生じる。銅を[(d)]3と呼ばれるさびを生じる。銅を[(d)]4の[(d)]5の[(d)]6の[(d)]6の[(d)]7ののかる熱硫酸には溶けないが、酸化力のある熱硫酸には溶け、硫酸銅を生成することが知られている。硫酸銅の水溶液中からは[(d)]6の化学式で表される青色結品が得られる。硫酸銅水溶液を電気分解することにより、銅を得ることができる。

問1 [(a)]~[(h)]に適切な語句を、また[(i)]および[(i)]には化学式を書け。

問2 下線部の化学反応式を書け。

問3 硫酸銅水溶液を白金電極を用いて電気分解を行ったところ、陰極に銅が 0.128g 析出した。このとき要した電気量、陽極から発生した気体の名称および質量を書け。

(2007 法政大)

12. 次の文を読み、下記の問1~3に答えよ。

銅片を、(1)希硝酸に加えた場合、および(2)濃硝酸に加えた場合、ともに気体が発生 し鋼片が溶解する。

文中の下線部(1)・(2)それぞれの場合において、発生する気体の色と集法の組み 合わせとして、もっとも適当なものを次のa~fから1っすっ選び、その記号をマーク せよ。

a. 無色, 水上置換 b. 無色. 上方置換 c. 無色, 下方置換

d. 褐色, 水上置換 e. 褐色. 上方置換 f. 褐色, 下方置換

問2 文中の下線部 $(1) \cdot (2)$ において等しい質量の銅が反応した場合、 0^{∞} , 1 気圧に おいて(2)で発生する気体の体積は(1)で発生する気体の体積の何倍か。次の a~f から もっとも適当な数値を1つ選び、その記号をマークせよ。

a . 0.67

b. 1.0 c. 2.5 d. 3.0 e. 4.2 f. 4.6

問3 文中の下線部(1)・(2)において等しい質量の銅が反応した場合、(2)で発生する気 体の質量は(1)で発生する気体の質量の何倍か。次の $a \sim f$ からもっとも適当な数値を 1つ選び、その記号をマークせよ。

a. 0.67 b. 1.0 c. 2.5 d. 3.0 e. 4.2

f. 4.6

(2007 立教大)

13. 次の文章を読み、以下の問1から問6に答えよ。

銅 Cu は延性・展性に富み、電気の伝導性が大きいため電線などの電気材料に用いられる。純度の高い銅は電解精錬により製造される。粗銅板を[ア]極、純銅板を[イ]極として、硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液中で電気分解すると、[イ]極で純銅が得られる。

銅は塩酸や希硫酸とは反応しないが、酸化作用の強い濃硝酸や希硝酸には反応して溶ける。濃硝酸と反応したときは赤褐色の有毒な気体である[ウ]が発生し、(a) <u>希硝酸との反応では、水に溶けにくい無色の気体である[エ]が発生する</u>。発生するこれらの気体の違いは、(b) <u>ウ]を温水に吸収させると硝酸と[エ]が生成する反応</u>と関係する。この反応は、酸の工業的な製造方法である[オ]法の工程をのなかでも用いられている。

また、銅を空気中で加熱すると黒色の[カ]が生じる。[カ]は[キ]性酸化物であり、希硫酸に溶解すると硫酸銅(II)になる。硫酸銅(II)水溶液に水酸化ナトリウム水溶液、

または少量のアンモニア水を加えると青白色の沈毅を生しる。(c)<u>この青白色の沈殿に</u>アンモニア水を過剰に加えると、沈殿は溶解して深青色の水溶液となる。

硫酸銅(II)水溶液に多量のヨウ化カリウム水溶液を加えると、 Cu^{2+} は Cu^{+} に還元されて(d)<u>白色のヨウ化銅(I)の沈殿</u>を生じる。また、加えたヨウ化物イオンの一部は酸化されてヨウ素 I_2 が生じ、溶液はヨウ素ヨウ化カリウム水溶液となる。(e)<u>このとき生じたヨウ素を濃度がわかっているチオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ 水溶液によりデンプン存在下で滴定すると、もとの硫酸銅(II)水溶液中の Cu^{2+} の物質量が求められる。</u>

問1 [ア]~[キ]にあてはまる適切な語句あるいは化合物名を答えよ。

問2 硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液中で電気分解を 9.65A で 40 分間行った。[ア]極の銅の純度は質量パーセントで 79.5%であり、ニッケルと銀のみを不純物として含んでいた。

これらの割合は電気分解によって変化しなかった。電気分解中に[イ]極では気体は発生しなかった。また、電気分解の効率は100%であった。以下の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 析出した第の鈍度 100%であった。[イ]極に析出した銅の物質量(mol)を求めよ。
- (2) [ア]極の質量は 8.00g 減少した。[ア]極のニッケルの含有量を質量パーセントで求めよ。
- 問3 下線部(a)および(b)について、これらの反応の化学反応式をそれぞれ示せ。
- 問4 下線部(c)について、この反応をイオン反応式で示せ。

問5 下線部(d)について、次の文中の[ク]にあてはまる適切な語句を答えよ。

ョウ化銅(I)は水にわずかにしか溶解しない。水溶液中に多量のヨウ化物イオンが溶けていると、[ク]効果により溶解する量はさらに減少する。

問6 下線部(e)について、この滴定のイオン反応式を下に示した。以下(1)および(2) に答えよ。

$$I_2 + 2S_2O_3^{2^-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2^-}$$

- (1) この滴定の終点における溶液の色の変化を答えよ。
- (2) 0.100mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液を 25.0mL 満下すると終点となった。硫酸 銅(II)水溶液中の Cu²⁺の物質量(mol)を求めよ。

(2018 岐阜大)

14. 銅 Cu に関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。計算を要する問には導出過程も記し、2 桁の有効数字で答えること。なおを銅の原子量は 64 とする。

銅の単体は光沢をもった金属で、(a)<u>面心立方格子の結品構造</u>をとる。天然に、銅は単体の他、(b)<u>硫化物</u>などとして存在する。単体の銅の製造では、まず鉱石から粗銅を得た後、(c)<u>粗銅を電解精練する方法</u>がとられる。単体の銅は、(d)<u>塩酸や希硫酸と反応しない</u>が、(e)<u>硝酸と反応する</u>。銅は電気や熱の良導体であり、柔らかく加工しやすい金属であるため、電線や調理器具などに広く利用される。(f)<u>亜鉛</u>との合金である黄銅など、銅は合金の材料としても使われる。さらに、フェーリング液や(g)<u>ビウレット反</u><u>応</u>の試薬など、銅イオンを含む試薬が広く利用される。

問1 下線部(a)において、配位数と単位格子に含まれる銅原子の数をそれぞれ答えよ。

問2 下線部(a)でを単位格子の一辺の長さが 3.6×10^{-8} cm であるとき、銅の単体の密度(g/cm^3)を求めよ。なお、アポガドロ定数は $6.0 \times 10^{23}/mol$, $(3.6)^3 = 47$ とする。

問3 下線部(b)の一つである硫化銅(II)は、硝酸銅(II)の水溶液に硫化水素を通じることで、沈殿として得ることができる。0.02 mol/L の硝酸銅(II)水溶液に硫化水素を通じたとき、沈殿が生じ始めるときの、水溶液中の硫化物イオン S^2 の濃度(mol/L)を求めよ。なお、硫化銅(II)の溶解度積は $6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2$ である。

問4 下線部(c)では、粗銅の板を陽極、純粋な銅の板を陰極とし、両極を硫酸銅(II) の希硫酸水溶液に浸して約0.3Vの低い電圧で電気分解を行う。電気分解が進むと陽極泥が生成する。粗銅中の不純物が亜鉛,金,銀,鉄,ニッケルであるとき、陽極泥に含まれる金属はどれか、すべてを選び元素記号で答えよ。

問5 下線部(d)で、銅が反応しない理由を書け。

問6 下線部(e)で、銅と濃硝酸の反応の反応式を書け。

問7 下線部(f)のイオン ZN2+と銅イオン Cu2+の水酸化物は、水溶液中で過剰のアンモニア水を加えると、錯イオンであるテトラアンミン亜鉛(II)イオンとテトラアンミン銅((I)イオンをそれぞれ生じる。両方のイオンの立体的な構造を書け。

問8 グリシンを脱水縮合させたとき、下線部(g)の反応で赤紫色を呈するのは、何分子以上のグリシンが脱水縮合したペプチドか。

(2018 電気通信大)

15. 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

銅は赤みを帯びた特有の色合いを持つ金属である。銅鉱石から得られる粗銅は,電解精錬により 99.99%以上の純銅に精製することができる。(a)<u>電解精練は酸を加えた硫酸</u>銅水溶液中で、粗銅板を陽極に、純銅板を陰極に用いて電気分解を行う。

銀は鋼と同じ 11 族に属する銀白色の金属である。銅が水溶液中で主に 2 価の陽イオンとして存在するのに対し、銀は 1 価の陽イオンとして存在する場合が多い,また、銅(II)の塩化物は水によく溶けるが、銀(I)の塩化物は水に溶けにくい。塩化銀(I)を水に入れてよくかき混ぜるとわずかに溶け、塩が固体の表面から水中に溶解していく速度と、溶液から固体として再び析出する速度とが等しくなり、平衡状態になる。溶解した塩はほぼ完全に電離するので、の平衡が成立している。

$$AgCl(固) \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

塩の沈殿を含む飽和溶液に、ある種のイオンや分子を加えると、沈殿の量に影響を与えることがある。たとえば、(b)<u>塩化ナトリウムの飽和水溶液に塩化水素を通じると塩化ナトリウムの固体が析出する</u>。(c)<u>塩化銀(I)の沈殿を含む館和溶液に少量の塩化ナトリウム水溶液を加えた場合は、上式の平衡は[ア]、塩化銀(I)の沈殿量は[イ]</u>。一方、(d)<u>塩化銀(I)の沈殿を含む飽和溶液に濃アンモニア水を加えた場合は、上式の</u>平衡は ウ]、塩化銀(I)の沈殿量は[エ]。

問1 銅および銀と同じ 11 族に属し、貨幣に用いられている金属元素を1つ一元素記号で示せ。

問2 下線部(a)について、純銅板の電極で起こる電極反応を、電子を含むイオン反応式で示せ。

問3 下線部(a)の電解精錬で、100A(アンベア)の電流を 5 時間流した場合、純銅板の質量は何g 変化するか。有効数字 3 桁で答えよ。計算過程も示せ。ただし、流した電流はすべて電気分解に使われるものとする。

問4 塩の館和水溶液における下線部(b)の現象を何効果というか。

問5 下線部(c)および下線部(d)の空欄[ア]~[エ]にあてはまる瀬切な語句を、次のそれそれの選択肢より選び、番号を記せ。

[ア] および[ウ] の選択肢: ① 右に移動し ② 左に移動し ③ 移動せず [イ] および[エ] の選択肢: ④ 増加する ⑤ 減少する ⑥ 増減しない

問6 下線部(d)のようになる理由を文章で説明せよ。

問7 銅でも銀でもない単体の金属 X がある。銅,銀,および X のイオン化傾向の大小関係を調べるために、硝酸銅(II)水溶液と硝酸銀(I)水溶液のそれそれに、よく磨いた X の板を一枚ずつ浸した。銅,銀.X のイオン化傾向の大きさが以下の(I),(I)に示した関係の場合、この操作でどのような様子が観察されるか。硝酸銅(II)水溶液に浸した場合と硝酸銀(I)水溶液に浸した場合のそれそれについて述べよ。ただし I はこれらの溶液に浸しても不動態を形成しないものとする。

- (1) X のイオン化傾向の大きさが、銅と銀の間である場合。
- (2) X のイオン化傾向の大きさが、銅と銀のいずれよりも小さい場合。

(2015 富山大)

(1) 次の文章を読み、(a)~(d)の問いに答えよ。

銅は天然には硫化物や酸化物として存在していることが多く、代表的な銅の鉱石として黄銅鉱(主成分[P])がある。黄銅鉱に石灰石とケイ砂、コークスを加えて加熱すると、[A]が生じる。①これを加熱しながら酸素と反応させると銅の単体が得られる。この銅の単体は不純物として他の金属を少量含むので、粗銅と呼ばれる。

粗銅板を[ウ]極、純銅板を[エ]極として、硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液を適切な電圧で電気分解すれば、粗銅を精製することができる。例えば、粗銅に含まれる不純物として鉄 ,銀 ,金 ,ニッケルがあった場合、[オ]はイオン化せずに単体のまま沈殿する一方で、[カ]はイオン化して電解液中にとどまる。銅はイオン化して組銅板から溶け出し純銅板上に析出するので純度の高い銅が得られる。

- (a) 空欄[ア]と[イ]に入る適切な化合物を化学式で答えよ。
- (b) 空欄[ウ]と[エ]に入る適切な語句を答えよ。 れるのが適切か。解答欄の(オ),(カ)に分けて記人せよ。
- (c) 鉄 , 銀 , 金 , ニッケルは、それそれ空欄[オ]と[カ]のどちらに入れるのが適切か。
- (d) 下線部①の反応の化学反応式を答えよ。また、その化学反応式に含まれるすべての元素について反応前と反応後の酸化数を、例のように化学反応式の上に記入せよ。

$$\begin{array}{ccccccc} 0 & 0 & +1 -2 \\ (例) 2 H_2 & + O_2 & \rightarrow & 2 & H_2 O \end{array}$$

(2) 次の文章を読み、空欄[キ]と[ク]に入る適切な数ク値を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、硫化銅の溶解度積を $[Cu^{2+}][S^{2-}]=8.0\times10^{-36}(mol/L)^2$,硫化亜鉛の溶解度積を $[Zn^{2+}][S^{2-}]=2.0\times10^{-18}(mol/L)^2$,硫化水素の電離反応

$$H_2S \Leftrightarrow 2H^+ + S^{2^-}$$

の電離定数を 8.0×10⁻²³(mol/L)²とする。

金属の硫化物は水に溶けにくいものが多いが、水に対する溶解度は物質ごとに異なっており、これを金属イオンの分離に利用することができる。例えば、 Cu^{2+} と Zn^{2+} を 1.0×10^{-2} mol/L ずつ含んだ水溶液に硫化水素 H_2S を通し溶液中の H_2S の濃度を 0.10mol/L に保ったとする。このとき、水素イオン濃度が最低でも[キ]mol/L 以上であれば硫化亜鉛 ZnS は沈殿しない。一方、硫化銅 CuS が沈殿しない最低の水素イオン濃度は [ク]mol/L であり、事実上、硫化銅は水素イオン濃度にかかわらず沈殿する。

(3) 次の文章を読み、(a)~(d)の問いに答えよ。

銀イオン Ag+は塩化物イオン CI-と結合して[ケ]色の沈殿を生じるため、試料溶液 中の塩化物イオン濃度を、硝酸銀 AgNO3 溶液による滴定で測定することができる。こ のとき、試料溶液にクロム酸カリウム K₂CrO₄ を加えておくと、滴定の終点付近で [コ]色のクロム酸銀 Ag2CrO4が沈殿し始めるので、終点を判定しやすくなる。この クロム酸カリウムを指示薬に用いた塩化物イオンの沈殿滴定をモール法と呼ぶ。モー ル法は中性付近の試料溶液に対して用いられ、強い酸性やの強い塩基性の試料溶液に は用いることができない。その理由の一つは、酸性の溶液中では、[サ]が[シ]に 変化するためである。[シ]と Ag+の塩は、[サ]と Ag+の塩よりも水への溶解度が 高く、滴定の終点を判定する指示薬として適さない。

- (a) 空欄[ケ]と[コ]に入る適切な色名を下記の中から選んで記号で答えよ。
 - (あ)白 (い)青 (う)淡緑 (え)赤褐
- (お)黄 (か)黒
- (b) 空欄[サ]と[シ]に入る適切なイオンを化学式で答えよ。
- (c) 下線部②について、強い塩基性の試料溶液にはモール法を用いることができない 理由を、イオン反応式を用いて簡潔に説明せよ。
- (d) ある試料溶液中の塩化物イオンの濃度をモール法で測定する。正確な測定のため に、試料溶液に含まれる塩化物イオンと等しい物質量の銀イオンを添加した時点(当量 点)でクロム酸銀が沈殿し始めるようにしたい。このとき、測定前の試料溶液中のクロ ム酸イオン濃度を何 mol/L にすればよいか。有効数字 2 桁で答えよ。導出過程も示せ。 ただし、滴定によって試料溶液の体積は変化しないものとし、塩化銀の溶解度積を [Ag+] [Cl] = 1.8 × 10⁻¹⁰(mol/L)², クロム酸銀の溶解度積を [Ag²⁺]²[CrO₄²⁻] = 1.2 × 10⁻¹²(mol/L)³ とする。

(2018 大阪府立大)

17. 次の文章を読み、問1~問6に答えよ。

金属は展性や延性が大きいだけでなく、①<u>熱伝導性と電気伝導性が高い</u>という特徴をもつ。このような性質のため、特に銅は電線などの電気材料に広く用いられている。

銅を湿った空気中に長く放置すると、緑色のさびを生じる。②銅は濃硝酸のように 酸化作用のある酸には気体を発生して溶ける。また、銅(II)イオンを含む水溶液に、強 塩基や少量のアンモニア水を加えると、③青白色の沈殿を生じる。さらに、④アンモニ ア水を過剰に加えると、沈殿が溶けて深青色の水溶液となる。

銅は単体として天然にも存在するが、多くは黄銅鉱(主成分 CuFeS₂)として存在する。 黄銅鉱を還元して得られた銅は不純物を含む粗銅(純度は約 99%)といわれる。さらに、 陽極として組鋼板を、陰極として純銅板を、電解質溶液として硫酸酸性の硫酸銅溶液 を用いて、電気分解を行うと純度の高い銅が得られる。この作を電解精錬という。

- 問1 下線①の性質を示す理由を30字以内で書け。
- 問2 下線②の反応を化学反応式で示せ。また、発生する気体の色を答えよ。
- 問3 下線③で生じる沈殿を化学式で示せ。
- 問4 下線④の反応を化学反応式で示せ。

問5 下線⑤において、陰極に純銅が 12.7g 析出した。これに要した電気量 (C) を有効数字 3 桁で求めよ。ただし電流は銅の酸化還元のみに使われるものとし計算過程も示せ。

問6 粗銅中に不純物として、亜鉛,金,銀,鉄が含まれている場合、硫酸銅溶液中に金属イオンとして溶けずに、陽極泥として沈殿する金属がある。その金属の元素名すべてを元素記号で答えよ。また、その理由を30字以内で書け。

(2008 岩手大)

18. 以下の実験 [.Ⅱ. Ⅲ , Ⅳに関する文を読み、問 1~8 に答えよ。

実験 $I:_{\textcircled{1}}$ 銀は希硝酸と反応して硝酸銀を生じた。硝酸銀を水に溶かし、少量のアンモニア水を加えたところ、2 掲色の化合物が沈殿した。この掲色沈殿は、さらにアンモニア水を加えると溶け、3 錯イオンが生成した。このアンモニア性硝酸銀水溶液にアセチレンを通じると4 白色沈殿が生じた。

実験II:写真用のフィルムとは、臭化銀の結晶を高分子化合物でできた膜の上に塗ったものである。このフィルムに光が当たると、膜上の6臭化銀に反応が起こった。これを臭化銀の感光作用という。続いて現像とよばれる化学処理を行った後、フィルム上に残った未反応の6臭化銀をチオ硫酸ナトリウムの水溶液に浸して溶かし、除去することによってネガフィルム(陰画)を得た。

実験皿:硝酸銀を水に溶かした後、白金電極を用いて電気分解を行った。その結果、 陰極に銀が 2.16mg 析出し、陽極から気体が発生した。

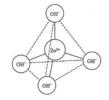
実験IV:硝酸を含む混合物 A が 0.800g ある。全量の A を水に溶かした後、十分な量の硫化水素を通じたところ、黒色沈殿が得られた。沈殿をろ過し、乾燥した後に質量を測ったところ 0.496g であった。

問1 実験 I 下線部①で進行する反応の化学反応式を示せ。

問2 実験 I の下線部②に示した褐色の化合物の化学式を記せ。

問3 実験Iの下線③に示したイオンの形状を例にならって記せ。

形状の例



問4 実験Iの下線部④に示した白色沈殿の構造式を例にならって記せ。 構造式の例

問5 実験IIの下線部⑤で示した反応の反応式を示せ。

問6 実験IIの下線部⑥で示した反応の反応式を示せ。

問7 実験Ⅲで陽極から発生した気体の化学式を記せ。また、発生した気体の標準状態での体積(mL)を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、発生した気体は理想気体とし、各電極上では主たる化学反応のみが起こるものとする。また、発生する気体は水に不溶とする。

問8 実験IVの混合物 A に含まれていた硝酸の割合(質量パーセント)を求め、有効数字 2 裄で記せ。ただし混合物 A に含まれる化合物のうち硝酸銀のみが反応する。この硝酸銀が硫化水素と完全に反応して黒色沈殿が得られたものとし、黒色沈殿は水に溶けないものとする。

(2019 青山学院大)

19. 次の文を読み、下の問いに答えよ。

銅を空気中で熱すると、黒色の酸化銅(Π)になる。このように、物質が酸素と化合する反応を[①]という。この反応では、鋼は[②]を失って[P]になり、同時に酸素分子はその[②]を受け取って、[Λ]になる。したがって、[①]反応は物質が[②]を失う変化と定義することもできる。逆に物質が[②]を得る変化を[③]という。

金属の単体は、水溶液中で電子を放出して陽イオンになる性質がある。このとき、 金属の種類によってイオンになりやすさが異なる.このなりやすさを金属の[④]と いう。硝酸銀水溶液に銅板を入れると、[⑤]が溶け出し、[⑥]が析出する。この ことから、銅は水溶液中で銀より陽イオンになり[⑦]といえる。

酸化達元反応を利用して、化学変化のエネルギーを電気エネルギーに変える装置を [⑧]という。銅板をひたした硫酸銅(II)の水溶液、亜鉛板をひたした硫酸亜鉛の水溶液、これら両者を素焼き板で仕切ってつくられた[⑧]を[⑨]という。[⑨]では、[④]が大きい[⑩]が[①]されて[ウ]となって溶液中に溶け出し、残った電子が

[①] 板を負に帯電させる。この電子は導線を通って[①] 板に移動し、電流を生じる。[①]の[④]が小さいので、溶液中の[エ]は[①]板に達した電子を受け取り、[オ]となって析出する。水溶液中にひたした各々の金属は電極とよばれる。この二つの電極の間に生じる電位差(電圧)を[②]といい、[⑨]では、この値は約1.1Vである。

問1 空欄①~⑫に適当な語句を記入せよ。ただし、同じ語句をくりかえし用いてもよい。

問2 空欄ア〜オに適当な元素記号、イオン式を記入せよ。ただし、同じ元素記号、 イオン式をくりかえし用いてもよい。

問3 硫酸酸性水溶液中で酸化剤 H_2O_2 は還元剤 KI を酸化し、 I_2 を生じて褐色溶液になる。これについて次の問いに答えよ。

- (ア) 還元剤 KI のはたらきを表す式を、電子を含むイオン反応式でかけ。
- (イ)酸化剤 H₂O₂のはたらきを表す式を、電子を含むイオン反応式でかけ。
- (ウ)(ア),(イ)を組み合わせることにより、上文の酸化元反応のイオン反応式をかけ。

- 問4 次の文のうち、酸化還元反応に関係するものを一つ選び、その記号を記せ。
 - (ア) 金属の銅は電気をよく通す。
 - (イ) 鉄が塩化ナトリウム水溶液中で腐食する。
 - (ウ) ダイヤモンドは非常に硬い性質をもつ.
 - (エ) 二酸化炭素は圧力を高くすると、より水に溶ける。
- 問5 白金電極を用いて、硫酸銅(II)水溶液を,3.0A の電流で 40 分間電解した。このとき次の問いに答えよ。数値は有効数字 2 桁で答えよ。
- (ア) 陽極での変化を反応式で表せ。
- (イ) 陰極での変化を反応式で表せ。
- (ウ)流した電気量は何 C か。
- (エ) 銅は何g析出するか。
- (オ)酸素は標準状態で何 mL 発生するか。

(2007 京都産業大)

20. 遷移元素に関する次の文章を読み、設問(a)~(d)に答えよ。

6族の遷移元素であるクロム Cr は、化合物中では主に+3と+6の酸化数となる。いわゆる6価クロムの一つであるクロム酸カリウムは、水に溶けると黄色のクロム酸イオンを生じる。また、①クロム酸カリウム水溶液を硫酸で酸性にすると、水溶液は黄色から赤橙色に変色する。

銀 Ag は、塩酸や希硫酸とは反応しないが、②硝酸などの酸化力のある酸と反応して 溶ける。硝酸銀水溶液に少量の塩基を加えると暗褐色の沈殿を生成するが、③さらに アンモニア水を加えると、沈殿は溶けて無色の溶液となる。また、銀イオンとクロム 酸イオンは、以下のように反応して赤褐色の沈殿を生成する。

$$2Ag++CrO_4^2-\rightarrow Ag_2CrO_4$$

銀イオンと各種ハロゲン化物イオンとの反応で生成する_④ハロゲン化銀の沈殿も、 それぞれ特有の色をもち、その溶解性も異なる。

- (a) 下線部①の化学反応式を記せ。
- (b) 下線部②について、銀を濃硝酸に溶かしたときの化学反応式を記せ。
- (c) 下線部③について、この反応のイオン反応式を記せ。
- (d) 下線部④について、表 1 のア~力にあてはまる最も適切な語句を記せ。

化合物名 塩化銀 ア 1 黄色 沈殿の色 白色 淡黄色 アンモニア水 ウ エ 溶けない 溶解性 チオ硫酸ナトリウム水溶液 オ 溶ける カ

表 1 ハロゲン化銀の沈殿の性質

(2015 福井県立大)

解答

1. 2015 和歌山大

問 1 A 赤 B 電気 C 熱 D 展 E 延 F 緑青 G スズ H 硬貨 I 亜鉛 J ニッケル K 黄銅鉱 L 陰 M 陽 N 銅イオン O 電解精錬 P 金 Q 銀 R 陽極泥

問2 酸化:S:-2 → +4 還元:Cu:+1 → 0,O:0 → -2

2. 2015 北海道大

問 1 $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$ 問 2 Ag_2S 問 3 (イ) 3:1 問 4 質量: $1.80 \times 10^{-32}g$ 原子量: 108 問 5 49% 問 6 \mathcal{N} : Au 5: Ag

3. 2015 大阪市大

問1 銀、 2.0×10^{-3} mol 問2 $HNO_3 + H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$ 問3 c 問4 6.4×10^{-2} g 問5 酸素、2.8mL 問6 あAl い Sn う Hg

4. 2012 岩手大

問 1 \mathcal{P} 11 \mathcal{T} 面心立方 ウ 金 \mathcal{T} 小さ \mathcal{T} 小さ カ 強 キ 酸化銀 ク 光 ケ 感光 問 2 (1) $2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (2) $Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$ 窒素(+4),酸素(-2) 問 3 $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$ ジアンミン銀(I) \mathcal{T} 問 4 5

5. 2014 茨城大

問 1 金属結合は方向性を持たず、互いの原子の相対的な位置がずれても自由電子が 移動して結合を保つことができるから。

問2 $\frac{N_A a^3 d}{4}$ 問3 加え始めた時は水酸化銅(Π)の青白色沈殿が生じるが、アンモニアを加え続けると錯イオンであるテトラアンミン銅(Π)イオンが生成して銅の沈殿が水に溶け、水溶液が深青色の溶液になる。

問4 まず塩酸を加えて塩化銀を沈殿させて取り除き、次に酸性下で硫化水素を通じることで硫化銅(II)の沈殿を得る。この沈殿に硝酸を加えることで銅イオンを含む溶液が得られる。 問5 26.6g 問6 ① $Cu+4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2+2H_2O+2NO_2$ ② 下方置換 問7 還元性を持アルデヒド基とフェーリング液が反応して赤色の酸化銅(I)が生成したため。 問8 ① $2H^++2e^- \rightarrow H2$ ② $Zn \rightarrow Zn^{2^+}+2e^-$ 問9 ① 塩素 ② 1.5A

- 6. 2017 熊本大
- 問 1 H:N:H 共有結合 問 2 Cu²⁺ + 2NH₃ + 2H₂O → Cu(OH)₂ + 2NH₄⁺ H
- 問3 深青色 問4 $2Ag++2NH_3+H_2O \rightarrow Ag_2O+2NH_4^+$
- 問5 名称:錯イオン 一方の原子から非共有電子対が他方の原子に提供されてできる共有結合 問6 ジアンミン銀(I)イオン
- 7. 2015 名古屋工大
- 問 1 (a) $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$
- (b) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}$ 問 **2** (1) N₂O₄ (2) $P_A = 60\text{kPa}$ $P_C = 20\text{kPa}$ $K_P = 5.6 \times 10^{-3} (\text{kPa})^{-1}$
- 問3 亜鉛は銅よりもイオン化傾向が大きく溶液中にそのまま残り、銀は銅よりもイオン化傾向が小さく単体のまま陽極泥として沈殿する。
- 問4 4.6×10^{-1} g 問5 まず、溶液に十分な量の硫化水素を通じて、生じた沈殿をろ別する。する、その後、ろ液を塩基によって中和し、再び硫化水素を通じた際に Z_{nS} の白い沈殿が生成すれば、黄銅を溶解させた溶液である。
- 8. 2015 東京理科大
- 問1 アスズ イ銀 ウ金 エ酸化銀 オ [Ag(NH₃)₂]⁺ 問2 A黒 B白C黄 D黄 E褐 F白 G緑 H黒 I赤 J青 K黒問3 小さくなる 問4 al b4 c4 d1 e1 f2 g1 問5 15%
- 9. 2011 秋田大
- 問 1 ④,⑤ 問 2 ア 二酸化硫黄 イ 酸化バナジウム ウ 三酸化硫黄 エ 発煙硫酸 問 3 A 陽 B 陰 問 4 CuS 黒 問 5 $Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$
- 10. 2012 法政大
- 問1 ア銀 イ金 ウ亜鉛 エ青銅 オ陽 カ陰 キ陽 問2 (a) CuO (b) Cu₂O 問3 電解精錬 問4 (d) Fe, Ni (e) Ag, Au
 - 11. 2007 法政大
 - 問1 a 亜鉛 b 黄銅 c スズ d 青銅 e ニッケル f 白銅 g 緑青 h 黒i CuO j CuSO4 → 5H₂O 問2 Cu + 2H₂SO₄ → CuSO₄ + 2H₂O + SO₂ 問3 電気量 386C 名称 酸素 質量 3.2×10⁻²g
 - 12. 2007 立教大
 - 問1 (1) a (2) f 問2 d 問3 f

13. 2018 岐阜大

問1 ア陽 イ陰 ウニ酸化窒素 エー酸化窒素 オオストワルド

カ 酸化銅(II) キ 塩基 問2 (1) 0.12mol (2) 15%

- 問3 (a) $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 4NO$ (b) $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$
- 問 4 $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^{-}$
- 問5 共通イオン 問6 (1) 青色から無色へ変化 (2) 2.5×10⁻³ mol

14. 2018 電気通信大

問 1 (1) 配位数:12 原子数:4

テトラアンミン亜鉛(Ⅱ)イオン:

- 問 2 9.1g/cm³
- 問3 3.3×10⁻²⁸ mol/L
- 問4 Au, Ag
- 問5 銅は水素よりもイオン化傾向が小さいから
- 問 6 $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$ テトラアンミン銅(II)イオン:
- 問7 右図
- 問8 3分子以上



15. 2015 富山大

問1 Au 問2 Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu 問3 592g 問4 共通イオン効果

問5 ア② イ④ ウ① エ⑤

問 6 水中に存在していた銀(I)イオンがアンモニアと反応して $[Ag(NH_3)_2]^+$ という錯イオンを形成し、濃度が減少するため

問7 (1) 硝酸銀(I)水溶液に浸した場合のみ銀が析出し、硝酸銅(I)水溶液とは特に反応しない。 (2) いずれの溶液に浸しても変化は見られない。

16. 2018 大阪府立大

- (1)(a) ア CuFeS2 イ Cu2S (b) ウ 陽 エ 陰 (c) オ 銀 , 金 カ 鉄 , ニッケル
- (d) +2-1 0 0 +4-2 $Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$
- (2) $+ 2.0 \times 10^{-4}$ $/ 20 \times 10^{5}$
- (e) 塩基性下では、加えた銀イオンが $2Ag+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O$ の反応により、酸化銀(I)としてすぐに沈殿してしまうため。
- (d) $6.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

17. 2008 岩手大

- 問1 自由電子の移動により、熱や電気が効率よく運ばれるから。
- 問 2 Cu + 4HNO₃ → Cu(NO₃)₂ + 2H₂O + 2NO₂ 赤褐色
- 問3 $Cu(OH)_2$ 問4 $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$

- 問5 3.86×10⁴C
- 問6 Ag, Au 金と銀は銅よりイオン化傾向が小さく、酸化されにくいから。
 - 18. 2019 青山学院大
 - 問 1 $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$ 問 2 Ag_2O
 - 問3 (NH) $(Ag^{+}-(NH))$ 問4 $(Ag^{-}C)$ = (C-Ag) 問5 $(2AgBr \rightarrow 2Ag + Br_2)$
 - 問 6 $AgBr + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr 問 7 ア O_2 イ 1.1 × 10^{-1}mL$ 問 8 85%

19. 2007 京都産業大

- 問 1 (1) 酸化 (2) 電子 (3) 還元 (4) イオン化傾向 (5) 銅 (6) 銀 (7) やすい
- (8) 電池 (9) ダニエル電池 (10) 亜鉛 (11) 銅 (12) 起電力
 - 問2 \mathcal{P} Cu^{2+} \mathcal{I} O^{2^-} \mathcal{I} Zn^{2+} \mathcal{I} Cu^{2+} \mathcal{I} Cu
 - 問3 $7 2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ イ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$
 - ウ $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + I_2$ 問4 イ 問5 $\mathcal{P} 2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$ イ $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ ウ $7.2 \times 10^3 C$ エ 2.4g オ $4.2 \times 10^2 mL$
- 20. 2015 福井県立大
- (a) $2CrO_4^{2^-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2^-} + H_2O$ (b) $Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$
- (c) $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$
- (d) ア 臭化銀 イ ヨウ化銀 ウ 溶ける エ 少し溶ける オ 溶ける カ 溶ける