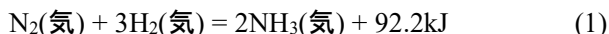


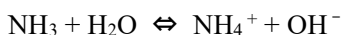
1. 次の文章を読んで、問1～問5に答えなさい。

アンモニアは、化学肥料などの原料となる重要な物質で、工業的には[a]と呼ばれる方法により、窒素と水素から直接合成される。このときの反応は、次の熱化学方程式で示されるように、熱の発生をともなうため、平衡状態における気体混合物中のアンモニアの含有率は温度が[b]なるほど少なくなる。



アンモニア分子は、窒素原子を頂点とする[c]の形をしているため、全体として極性分子である。また、その窒素原子は[d]をもっているため、これを他の陽イオンに与えて結合することができる。このようにしてできる結合を[e]という。たとえば、アンモニアが水素イオン H^+ と結合するとアンモニウムイオンが生じ、 Ag^+ や Cu^{2+} などの金属イオンと結合すると一般に[f]と呼ばれる複雑な組成のイオンが生じる。 Cu^{2+} を含む水溶液に少量のアンモニア水を加えると青白色の沈殿が生じるが、(1)さらに過剰のアンモニア水を加えると、この沈殿が溶けて深青色の溶液となるのは、 Cu^{2+} の[f]が生じるからである。

アンモニア水では次の電離平衡が成り立っており、各成分の濃度を $[\text{NH}_3]$ などで表現すると、電離定数 K_b は(2)式で表される。



$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b \quad (2)$$

溶解したアンモニアの濃度を $c \text{ mol/L}$ 、電離度を α とすると、 $[\text{NH}_3]$ は[ア]で表されるので、(2)式は次のようになる。

$$\frac{[\text{イ}]}{[\text{ア}]} = K_b$$

アンモニアのような弱塩基では α が極めて小さいため、[ア]は[ウ]に等しいとみなしてよいので、 $\alpha = [\text{エ}]$ が得られ、 $[\text{OH}^-]$ は c と K_b を含む簡単な式で表される。したがって、水のイオン積 ($K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$) を用いると、(2)アンモニア水の pH が計算できる。

問1 空欄[a]～[f]にあてはまる適切な語句を記入しなさい。

問2 下線部(1)の変化を、イオン反応式で示しなさい。

問3 $\text{N} \equiv \text{N}$ と $\text{H}-\text{H}$ の結合エネルギーは、それぞれ 946 kJ/mol と 436 kJ/mol である。これらの数値と熱化学方程式(1)を用いて $\text{N}-\text{H}$ の結合エネルギー (kJ/mol) を計算し、四捨五入して有効数字3けたで答えなさい。

問4 空欄[ア]～[エ]にあてはまる適切な式を記入しなさい。

問5 下線部(2)について、0.18mol/Lのアンモニア水のpHを計算し、四捨五入して小数第一位まで求めなさい。ただし、25°Cでは、 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ mol/L, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)², $\log_{10} 1.8 = 0.26$ とする。

(2002 神戸大)

2. 水は電離して、次の電離平衡状態になっている。



表 1

表1はいくつかの温度での水の電離度の値を示したものである。表の値を用いて、以下の問いに答えなさい。有効数字2けたで答えなさい。

温度(°C)	電離度
25	1.8×10^{-9}
40	3.1×10^{-9}
60	5.5×10^{-9}
80	8.9×10^{-9}

問1 40°Cにおける(式1)の化学平衡の平衡定数を求めなさい。ただし、水の40°Cでの密度は0.99g/cm³である。解答欄には、導出の過程も簡単に示しなさい。

問2 ルシャトリエの原理に基づいて、水が電離する反応は吸熱反応か、発熱反応か、説明しなさい。

(2004 神戸大)

3. 以下の酸性雨に関する文章を読んで、問1～問5に答えなさい。数値は有効数字2けたで答えなさい。

大気中には二酸化炭素が含まれるため、どんなにきれいな雨水でも決してpH7にはならない。それでは、きれいな雨水のpHを求めてみよう。

雨水の中の水分子は、次のように電離している。



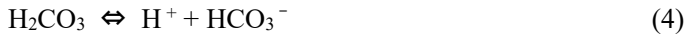
平衡状態では、 H^+ と OH^- のモル濃度(mol/L)の積は一定になる。

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (2)$$

いま、きれいな雨水に大気中の二酸化炭素が溶解して平衡にあるとすれば、雨水中の炭酸のモル濃度は次の式で表される。

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = kP_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

ただし、 P_{CO_2} (Pa) は大気中の二酸化炭素の分圧、 k (mol/(l·Pa)) は比例定数である。炭酸は雨水中で次のように電離して H^+ を生じる (HCO_3^- の電離は無視する)。



この反応の平衡定数 K_a (mol/l) は次の式で定義される。

$$K_a = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (5)$$

ここで、雨水中のイオンの正電荷と負電荷のそれぞれの和は等しいと考えられるので

$$[H^+] = [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (6)$$

と書ける。したがって、雨水中の H^+ のモル濃度は次の式で表される。

$$[H^+] = [\text{ア}] \quad (7)$$

ここで、 K_w の値は小さいので、(7)式の $[H^+]$ は次の式で近似される。

$$[H^+] = \sqrt{K_a k P_{CO_2}} \quad (8)$$

この式を用いて計算すると $pH = [\text{a}]$ となり、きれいな雨水でもいくらか酸性であることがわかる。

しかし石油の燃焼などによって生じる硫黄酸化物や窒素酸化物が大気中に放出され、光の作用などによりさらに酸化されて $[\text{イ}]$ や硝酸として雨水に溶け込むと、雨水の pH は $[\text{a}]$ よりもさらに低くなってしまふ。これが酸性雨であり、(A) 建造物の浸食、湖沼や森林の生態系への影響が懸念されている。

問1 (2)式の K_w の値は、 25°C でいくらになるか答えなさい。

問2 空欄 $[\text{ア}]$ 、 $[\text{イ}]$ に入る最も適切と思われる数式、語句をそれぞれ答えなさい。

問3 空欄の pH の値を求めなさい。ただし、 $\log_{10} P_{CO_2} = 1.55$ とし、雨水の温度を 10°C として、 $\log_{10} k = -6.28$ 、 $\log_{10} K_a = -6.47$ の値を使わない。

問4 下線部(A)の主な例として、大理石が酸性雨で溶ける反応がある。大理石の主成分である物質が硝酸に溶ける化学反応式を書きなさい。

問5 酸として主に硝酸を含む $pH 4.0$ の酸性雨 $2.0 \times 10^3 \text{ m}^3$ が、ある沼に降り注いだとする。この酸性雨から沼に入り込んだ硝酸をすべて中和するためには、消石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を何 kg 散布する必要があるかを答えなさい。ただし、酸性雨中の炭酸などの硝酸以外の成分の影響は無視してよい。

(2006 神戸大)

4. 以下の文章を読んで、問1～問5に答えなさい。

酸、塩基、塩などの電解質を水に溶かすと、電離(乖離ともいう)してイオンを生じる。たとえば弱酸である酢酸は、 0.10mol/L になるように 25°C の水に溶かすと、平衡状態では 1.6% が電離して[ア]と[イ]になり、残りの 98.4% は電離せずに[ウ]のままである。この酢酸水溶液の pH はおよそ[エ]となる。また、酢酸の電離定数 K_a は次式で書き表せる。

$$K_a = [\text{エ}] \quad (1)$$

この式を計算すると、 $K_a = [\text{カ}]$ となる。電離定数 K_a は温度が一定ならば、物質に固有の一定の値である。ここで(1)式の両辺の常用対数を取り、 $-\log_{10} K_a$ を $\text{p}K_a$ とすると、(1)式は pH を交えて以下のように書き表せる。

$$\text{p}K_a = [\text{キ}] \quad (2)$$

(1)式から計算すると、酢酸の $\text{p}K_a$ はおよそ 4.6 である。つまり(2)式は、 $\text{pH} = 4.6$ の酢酸水溶液中で、酢酸イオンの濃度と[ウ]の濃度とが[ク]ことを意味する。この $\text{p}K_a$ は酸の強さを表す指標として用いられることもある。

問1 空欄[ア],[イ],[ウ]に入る化学式を書きなさい。

問2 空欄[オ]に適切な式を、モル濃度の記号(例、二酸化炭素の場合： $[\text{CO}_2]$ 、炭酸イオンの場合： $[\text{CO}_3^{2-}]$)を用いて書きなさい。

問3 空欄[エ]と[カ]に適切な数値を入れなさい。
なお、 $\log_{10} 16 = 1.20$ とし、解答は有効数字2桁で答えなさい。

問4 空欄[キ]に適切な式を、モル濃度の記号と pH を用いて書きなさい。

問5 空欄[ク]に適切な語句を入れなさい。

(2010 神戸大)

5. 次の文章を読んで、問1～3に答えなさい。

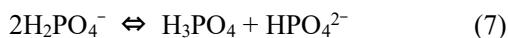
リンには、代表的な2種類の[ア]が存在する。分子式が P_4 と示される黄リン(白リン)は、淡黄色のろう状の固体で反応性に富み、空気中では自然発火するため、通常は[イ]中に保存する。一方、[ウ]は赤福色の粉末であり、多数のリン原子が共有結合した構造を持ち、黄リンに比べて反応性が之しい。リンを空気中で燃焼させると[エ]が生成する。この粉末に水を加えて加熱すると、リン酸(H_3PO_4)が得られる。リン酸は水中において3段階で電離する。その電離平衡および電離定数は、以下のように表される。



0.10mol/Lのリン酸10mLを純水で100mLに希釈した。この溶液を0.10mol/L水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液で滴定する実験を行った。この時の滴定曲線を下図に示した。



リン酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくと、図のように急激にpHが上昇する第1中和点(点X)が見られる。点Xにおける0.10mol/L水酸化ナトリウム水溶液の滴下量は[A]mLである。点Xにおいては、以下の(7)式で示される平衡反応が生じ、 $[H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}]$ となる。



したがって、(2)式と(4)式より、

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = [\text{H}^+]^2 \quad (8)$$

という関係が成り立つ。よって、点 X における pH は [B] と計算される。

0.10mol/L 水酸化ナトリウム水溶液をさらに [C] mL 滴下すると、第 2 中和点(点 Y)が見られる。点 Y における pH は、第 1 中和点と同様に求めると 9.6 となる。点 X は指示薬として(a){フェノールフタレイン・メチルオレンジ}を用い、(b){赤・青・緑・黄・無}色から(c){赤・青・緑・黄・無}色への変色を確認することによって判定できる。

0.10mol/L のリン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4) 水溶液 10mL と 0.10mol/L のリン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) 水溶液 10mL を混合し、純水で 100mL に希釈して溶液 1 を作製した。溶液 1 において、ナトリウム塩は完全に電離し、(3)式の平衡のみが起こるとすると、pH は(4)式より [D] と計算される。ここでは、(1)式と(5)式の平衡および水の電離が無視できると考える。

100mL の溶液 1 に 1.0mol/L の塩酸 (HCl) を 0.20mL 添加し、溶液 2 を作製した。添加する塩酸の体積は少量であるので、溶液 2 の体積は 100mL に近似できるとする。塩酸の添加により、以下に示した(9)式の反応が進むとすると、溶液 2 におけるリン酸水素イオン (HPO_4^{2-}) の濃度は [E] mol/L に、リン酸二水素イオン (H_2PO_4^-) の濃度は [F] mol/L になる。ここでは、(9)式の反応で生じたリン酸二水素イオンの解離は無視してよい。



したがって、溶液 2 における pH は、(4)式により [G] と計算される。このように、溶液 1 は、少量の塩酸を加しても pH はあまり変化せず、pH をほぼ一定に保つ緩衝液として使用できる。

問 1 空欄 [ア] ~ [ウ] にあてはまる語句を答えなさい。また、空欄 [エ] にあてはまる化学式を答えなさい。

問 2 空欄 [A] ~ [G] あてはまる数値を有効数字 2 桁で答えなさい。

ただし、 $K_1 = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\log_{10} K_1 = -2.1$, $K_2 = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $\log_{10} K_2 = -7.2$, $K_3 = 4.5 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$, $\log_{10} K_3 = -12$ を用いなさい。

計算に必要であれば、 $\log_{10}(a \times b) = \log_{10} a + \log_{10} b$, $\log_{10} a^n = n \log_{10} a$ の関係式、および $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ の値を用いなさい。

問 3 下線融(a)~(c)にあてはまる語句を、{ } の中からそれぞれ一つずつ選んで答えなさい。

(2019 神戸大)

解答

1. 問1 a. ハーバー(ボッシュ)法 b. 高く c. 三角錐 d. 非共有電子対
e. 配位結合 f. 錯イオン 問2 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$

問3 360kJ 問4 ア $c(1-\alpha)$ イ $c^2\alpha^2$ ウ c エ $\sqrt{\frac{K_b}{c}}$ 問5 11.3

2. 問1 $5.3 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$ 問2 表より温度が上がるほど電離度が大きくなっている
るので、式1の平衡は右へ移動している。よって温度を上げると吸熱の方向へ平衡が
移動するのでHが電離する反応は吸熱反応と考えられる。

3. 問1 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ 問2 ア $\sqrt{K_a k P_{\text{CO}_2} + K_w}$ イ 硫酸 問3 5.6

問4 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 問5 7.4kg

4. 問1 ア CH_3COO^- イ H^+ ウ CH_3COOH 問2 $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

問3 エ 2.8 カ 2.6×10^{-5} 問4 $\text{pH} - \log_{10} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ 問5 等しい

5. 問1 ア 同素体 イ 水 ウ 赤リン エ P_4O_{10} 問2 A 1.0×10 B 4.7
C 1.0×10 D 7.2 E 8.0×10^{-3} F 1.2×10^{-2} G 7.0 問3 (a) メチルオレンジ
(a) 赤 (c) 黄