

化学

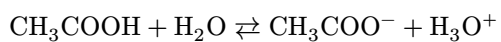
酸と塩基の反応

[17 立命館大]

次の文中の□に適する語句・化学式を入れよ。

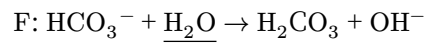
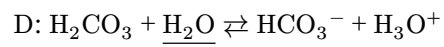
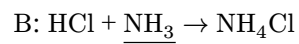
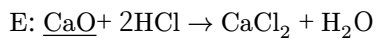
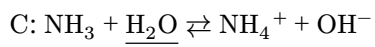
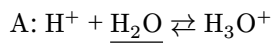
□(あ)は、「酸とは水に溶けて□(い)を生じる物質で、塩基とは水に溶けて□(う)を生じる物質である」と定義し、それが酸性および塩基性の原因であるという説を提唱した。しかし、この定義では十分な説明ができない現象がある。

ブレンステッドとローリーは□(あ)の定義を拡張し、「酸とは□(い)を与える物質で、塩基とは□(い)を受け取る物質である」と定義した。次式の平衡が成り立つとき、塩基は□(え)と□(お)である。



[24 神戸学院大 改]

次の化学反応 A ~ F のうち、下線を引いた化合物がブレンステッド・ローリーの定義による酸としてはたらいっているものをすべて選べ。



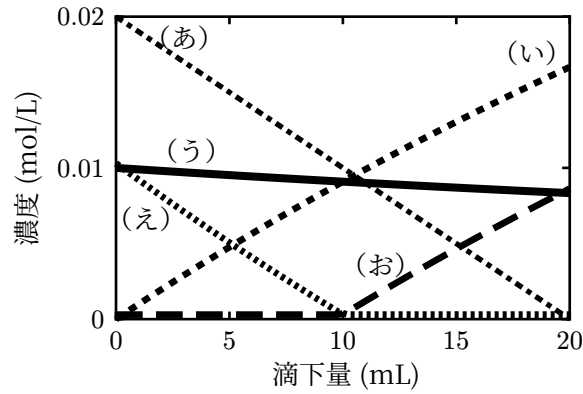
[23 京都産大] [15 北海道薬大] [21 関西学院大] 23 星葉大]

次の記述のうち、正しいものをすべて選べ。

- (a) アンモニアは水によく溶けるため、強塩基である。
- (b) 同じモル濃度の 1 価の酸では、電離度が大きいほど pH は低くなる。
- (c) 同一温度での弱酸の電離度は、濃度が低いほど大きい。
- (d) 炭酸の第 1 段階の電離度は、第 2 段階のものより大きい。
- (e) 1.0×10^{-5} mol/L の塩酸を 1000 倍に薄めた水溶液の pH は 8 である。
- (f) 1.0×10^{-5} mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の pH は 9 である。
- (g) 1.0×10^{-1} mol/L の酢酸水溶液 (電離度 0.016) の pH は、 1.0×10^{-3} mol/L の硝酸水溶液の pH よりも大きい。
- (h) 安息香酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和点にある水溶液の pH は、7 を示す。

[19 広島大] [22 京都産業大]

(1) 0.01 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 100 mL に、0.1 mol/L の塩酸を滴下した。このときの水溶液中の Na^+ , OH^- , H^+ , Cl^- の濃度変化を示すグラフを、図中の (あ) ~ (お) から選び、それぞれ記号で答えよ。



(2) 濃度不明の希硫酸を、 2.0×10^{-2} mol/L の水酸化バリウム水溶液 10.0 mL に滴下し、溶液の電気伝導度を測定した。①希硫酸の滴下とともに沈殿が生じ、電気伝導度は減少した。8.2 mL を滴下したところで電気伝導度は極小となり、②さらに滴下を続けると電気伝導度は再び上昇した。

(i) 下線部①の反応の化学反応式を記せ。

(ii) 下線部②のように、極小の点を越えると電気伝導度が上がる理由を説明せよ。

(iii) この滴下で用いた希硫酸の濃度 [mol/L] を、有効数字 2 桁で求めよ。

[東京理大] [神戸学院大]

- (1) 1.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 100 mL を過不足なく中和するのに必要な二酸化炭素の標準状態での体積は何 L か。
- (2) 0.80 mol/L の塩酸 200 mL に 2.96 g の水酸化カルシウムを入れてすべて溶かした。この溶液を過不足なく中和するのに、0.80 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液が何 mL 必要か。(H=1.0, O=16, Ca=40)

[20 甲南大]

空気中の二酸化炭素濃度を求めるため、次の[実験]を行った。

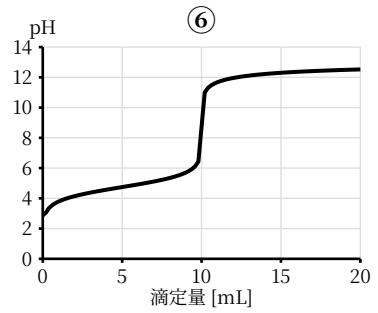
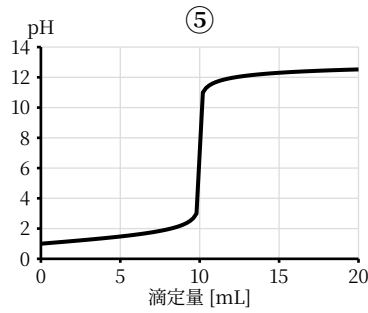
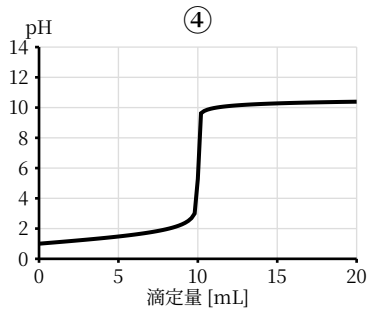
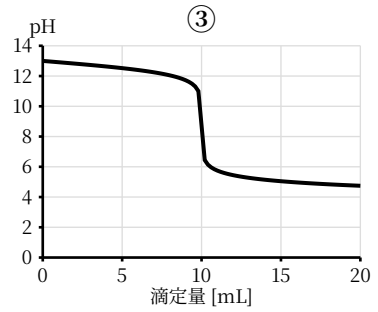
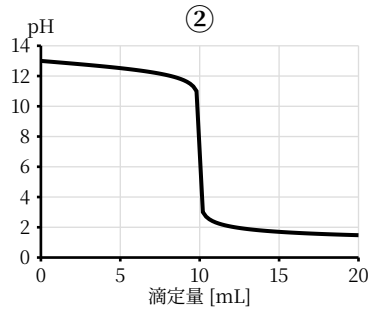
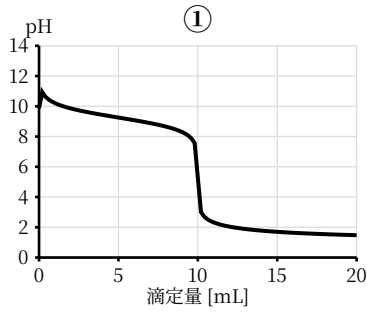
[実験] 標準状態で 10L の空気を、0.010 mol/L の水酸化バリウム $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液 50 mL に通じ、この空気に含まれる二酸化炭素 CO_2 を完全に反応させた。その後、生じた沈殿をろ過し、ろ液中の水酸化バリウムを 0.10 mol/L の塩酸で中和滴定すると、中和に 6.4 mL を要した。

- (1) 水酸化バリウム水溶液が二酸化炭素を吸収したときに起こる反応の化学反応式を記せ。
- (2) 水酸化バリウム水溶液と塩酸が中和したときの化学反応式を記せ。
- (3) 水酸化バリウムと反応した二酸化炭素の物質量は何 mol か(有効数字 2 桁)。
- (4) この空気中における二酸化炭素の体積の割合は何 % か(有効数字 2 桁)。

[星薬科大]

次の中和滴定に関して、最も適切な滴定曲線を①～⑥から選べ。

- (1) 0.10 mol/L の塩酸 10 mL を 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定。
- (2) 0.10 mol/L のアンモニア水 10 mL を 0.10 mol/L の塩酸で滴定。
- (3) 0.10 mol/L の酢酸 10 mL を 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定。



[14 立教大]

塩酸と硫酸の混合水溶液(溶液 A)、および水酸化バリウム水溶液(溶液 B)があり、溶液 A, B ともに濃度が不明であった。溶液 A を 10.0 mL とり、それに溶液 B をビュレットより滴下した。中和点に達するまでに滴下した溶液 B は 15.0 mL であり、このとき 0.140 g の沈殿が生じた。次いで、溶液 B を 10.0 mL とり、これに充分な量の溶液 A を加えると、0.187 g の沈殿が生じた。

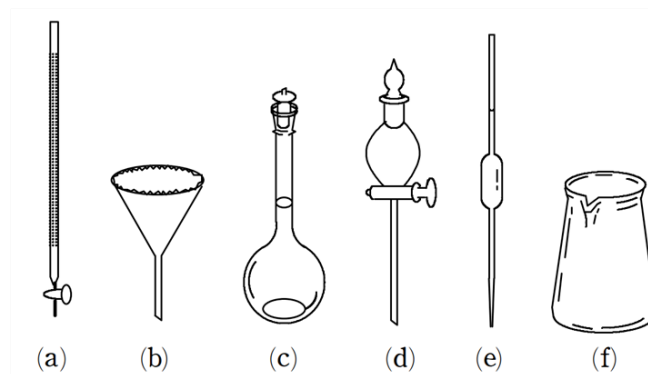
- (1) 文中の下線部の沈殿の化学式を記せ。
- (2) 溶液 A における塩化物イオンのモル濃度は何 mol/L か。有効数字 2 桁で記せ。ただし、 $H = 1.0, O = 16.0, S = 32.1, Cl = 35.5, Ba = 137.3$ とする。

[15 東京慈恵医大]

酢酸水溶液の濃度を求めるために、以下の実験操作(i)~(v)を行った。また、酢酸水溶液の密度は $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ とする。計算値の答えは四捨五入して有効数字 3 桁で記せ。(H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0)

[実験操作]

- (i) 水酸化ナトリウム約 4g を蒸留水に溶かして 500 mL の水溶液をつくった。
- (ii) シュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶 2.52 g をはかりとり、蒸留水に溶かし、200 mL の に入れて標線まで蒸留水を加えた。
- (iii) 実験操作(ii)でつくったシュウ酸水溶液 20 mL を で正確にとり、 に入れ、指示薬を 2~3 滴加えたのち、実験操作(i)でつくった水酸化ナトリウム水溶液を に入れて滴下すると、中和点までに 21.0 mL を要した。
- (iv) a 酢酸水溶液 20 mL を で正確にとり、200 mL の に入れて標線まで蒸留水を加えて薄めた。
- (v) 実験操作(iv)でつくった薄めた酢酸水溶液 20 mL を で正確にとり、 に入れ、これに b 指示薬を 2~3 滴加えて、実験操作(iii)で濃度を求めた水酸化ナトリウム水溶液を に入れて滴下すると、中和点までに 16.0 mL を要した。
- (1) ① ~ に入る適切な器具名に対応する器具を、(a)~(f)の器具の中から選べ。
- ② ~ の中で、使用前に純水でぬれていてもすぐに使用できるものを選び、ア~エの記号を記せ。



- (2) 実験操作(ii)でつくったシュウ酸水溶液のモル濃度 (mol/L) はいくらか。
- (3) 実験操作(i)では水酸化ナトリウムを正確にはかることができない。その理由を水酸化ナトリウムの性質から 2 点あげよ。
- (4) 実験操作(i)でつくった水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 (mol/L) はいくらか。
- (5) 下線部 a の酢酸水溶液の①モル濃度 (mol/L) と②質量パーセント濃度 (%) はいくらか。
- (6) 下線部 b の指示薬は、①フェノールフタレイン、②メチルオレンジのいずれを用いるのが適切か。また、そのとき、指示薬の色の変化はどのようになるか、例にならって記せ。(例) 青色→緑色

[18 愛知大] [18 岡山理大]

(1) 塩に関する次の記述(a)～(e)のうち, 正しいものをすべて選べ。

- (a) NaCl は正塩で, 水溶液は中性である。
- (b) NH_4Cl は塩基性塩で, 水溶液は塩基性を示す。
- (c) CH_3COONa は正塩で, 水溶液は塩基性を示す。
- (d) KNO_3 は正塩で, 水溶液は酸性を示す。
- (e) NaHCO_3 は酸性塩で, 水溶液は塩基性を示す。

(2) 炭酸水素ナトリウムが溶けている水溶液に塩酸を加えたところ, 二酸化炭素が発生した。この反応を化学反応式で示せ。

[20 明治薬大 改]

次の にあてはまるものを選べ。

炭酸ナトリウムに酢酸水溶液を加えると二酸化炭素が発生した。また、酢酸ナトリウムにリン酸水溶液を加えると酢酸のにおいが生じた。これらの結果から、酢酸、二酸化炭素の水溶液、リン酸を酸性度の強いほうから順に並べると になる。

- ① 二酸化炭素の水溶液 > 酢酸 > リン酸
- ② 二酸化炭素の水溶液 > リン酸 > 酢酸
- ③ 酢酸 > リン酸 > 二酸化炭素の水溶液
- ④ 酢酸 > 二酸化炭素の水溶液 > リン酸
- ⑤ リン酸 > 酢酸 > 二酸化炭素の水溶液
- ⑥ リン酸 > 二酸化炭素の水溶液 > 酢酸

[24 東京慈恵医大] [23 京都産大 改] [20 駒澤大]

$\log_{10} 2 = 0.30, \log_{10} 3 = 0.48, \text{水のイオン積 } K_w = 1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$

- (1) $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の水酸化カルシウム水溶液の pH を答えよ。ただし、水酸化カルシウムの電離度を 1.0 とする。
- (2) (a) 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液(電離度 1.0)、
 (b) 0.20 mol/L 塩酸(電離度 1.0) に関して、次の問いに答えよ。
 ① (a) の pH を整数で答えよ。また、(b) の pH を小数第 1 位まで答えよ。
 ② (a) 10 mL に、(b) を 5.0 mL 滴下したときの pH を整数で答えよ。
 ③ (a) 10 mL に(b)を 5.1 mL 滴下したときの pH を小数第 1 位まで答えよ。ただし、滴下後の溶液の体積を 15 mL として計算してよい。
 ④ (a) 10 mL に(b)を 6.0 mL 滴下したときの pH を小数第 1 位まで答えよ。
- (3) 0.0010 mol/L の酢酸の pH を pH 計で測定すると 3.8 であった。この溶液中に存在する水素イオンの濃度 mol/L を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、 10^x の値は次の表を参考にせよ。たとえば $10^{0.9}$ の場合は、表の枠線で囲んだ数値 7.9 になる。

(指数 10^x の計算表)

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
10^x	1.0	1.3	1.6	2.0	2.5	3.2	4.0	5.0	6.3	7.9

[21 滋賀大]

水に酸や塩基、塩などの電解質を溶解すると、してを生じ、電解質のままの化合物とのあいだでが成り立つ。酢酸を水に溶解したときは、



と表すことができる。また、 (CH_3COOH) と $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ の濃度の割合をといい、 α で表す。酢酸は弱酸であり α はより非常に小さい。式①中の物質の濃度から K_a は、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \left[\text{} \right]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

と表される。 K_a はが一定であれば一定の値をとる。酢酸の K_a は $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。一方、酢酸の塩である酢酸ナトリウムを水に溶解するとほぼ完全に Na^+ と CH_3COO^- に分かれる。生じた CH_3COO^- がを起こし、水溶液は塩基性を示す。

- (1) ~ にあてはまる適切な語句や化学式、数値を答えよ。
- (2) 溶解した酢酸の初濃度を $c \text{ mol/L}$ として、 α と K_a の関係を示す近似式を導け。
- (3) 0.20 mol/L の酢酸水溶液のpHを計算せよ(答は有効数字2桁)。 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$
- (4) 下線部について、酢酸ナトリウム水溶液が塩基性を示すことを、化学反応式を用いて説明せよ。

〔22 東京医歯大〕〔高知大〕

食品中のタンパク質の含有量は、一般的にタンパク質に一定量含まれる窒素の含有量から算出される。窒素の含有量を測定する方法の1つとしてケルダール法がある。ある食品1.0gを濃硫酸とともに加熱し、含有する窒素をすべて硫酸アンモニウムとした。これに過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を加えて蒸留し、発生した気体を0.20 mol/L 希硫酸 20 mL に完全に吸収させた。この水溶液に残った硫酸を0.20 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、15 mLを要した。以下の間に答えよ。

- (1) 硫酸アンモニウムに水酸化ナトリウムを加えて加熱し、気体を発生させた反応の反応式を示せ。
- (2) この食品中に含まれるタンパク質の質量パーセントを有効数字2桁で求めよ。ただし、この食品中のタンパク質の窒素含有率（質量パーセント）は17%とし、窒素はすべてタンパク質に由来したとする。(H = 1.0, N = 14)
- (3) この滴定の終点を知るために加える指示薬としてふさわしいものは何か。また、そのときに見られる色の変化を答えよ。

〔福岡大 改〕

溶液 A には、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH のいずれか 1 つ、あるいは 2 つが含まれている。

溶液 A に含まれている物質の種類と濃度を知るために、次の実験を行った。

(実験 1) 溶液 A を 20.0 mL とり、フェノールフタレインを数滴加えた。0.10 mol/L 塩酸を少しずつ滴下したところ、中和点までに V_1 [mL] 必要であった。

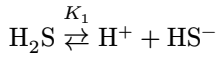
(実験 2) 実験 1 とは別に、溶液 A を 20.0 mL とり、メチルオレンジを数滴加えた。0.10 mol/L 塩酸を少しずつ滴下したところ、中和点までに V_2 [mL] 必要であった。

- (1) 実験 1, 実験 2 の中和点における色の変化をそれぞれ書け。
- (2) 溶液 A に含まれている物質が次の(a)~(d)の場合、それぞれ V_1 と V_2 の関係を表す式は(ア)~(カ)のどれか。
- (a) 水酸化ナトリウムのみ
 - (b) 炭酸ナトリウムのみ
 - (c) 水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウム
 - (d) 炭酸水素ナトリウムと炭酸ナトリウム
- (ア) $V_1 = 2V_2$ (イ) $V_1 = V_2$ (ウ) $2V_1 = V_2$
(エ) $V_1 > 2V_2$ (オ) $2V_1 > V_2$ (カ) $2V_1 < V_2$
- (3) 溶液 A は(2)の(a)~(d)の組合せのいずれかとする。 $V_1 = 15.0$ mL, $V_2 = 21.0$ mL のとき、溶液 A 20.0 mL に含まれる物質の化学式と物質質量 (有効数字 2 桁) を記せ。

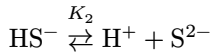
[‘22 立命館大 改]

硫化水素は 臭をもつ有毒な気体として有名である。実験室では、硫化鉄(II)に を加えて得ることができる。

硫化水素は、水に溶けて弱酸性を示す。そこで、硫化水素水の水素イオン濃度について考えてみると、硫化水素は水溶液中で次の2段階で電離している。



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$



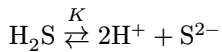
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

$[\text{H}^+]$ は、 K_1 と K_2 の大きさを比較すると第1段階の電離でほぼ決まると考えてよい。そこで、電離前の硫化水素の濃度を C mol/L とし、第1段階の電離度を α とすると、水素イオン濃度は $C\alpha$ mol/L となり、電離後の硫化水素の濃度は $C(1-\alpha)$ mol/L となる。ここで、 α は十分に小さいので $1-\alpha \approx 1$ とおくと、 K_1 は次のように表すことができる。

$$K_1 = \text{input type="text" value="A"} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

したがって、硫化水素の濃度 C が 0.10 mol/L のときの pH は となる。

さらに、硫化水素水中の硫化物イオンの濃度は、硫化水素の2段階の電離式をまとめた次の電離平衡を表す式から考えることができる。



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \text{input type="text" value="C"} (\text{mol/L})^2$$

この式から、硫化物イオン S^{2-} の濃度は pH によって変化することがわかる。pH を くすると $[\text{H}^+]$ が くなるため $[\text{S}^{2-}]$ が大きくなる。例えば、0.10 mol/L の硝酸鉄(II)水溶液に 性の条件で硫化水素を通じて飽和させると、硫化鉄(II)の沈殿が生じやすくなる。

- (1) 文章中の ~ にあてはまる最も適当な語句を答えよ。
- (2) 文章中の にあてはまる最も適当な式を答えよ。
- (3) 文章中の にあてはまる pH の値を整数で答えよ。
- (4) 文章中の にあてはまる値を有効数字2桁で答えよ。

[23 慶応大 改]

フェノール C_6H_5OH の $25^\circ C$ における電離定数 K_a は 1.4×10^{-10} mol/L である。ナトリウムフェノキシド C_6H_5ONa は弱酸と強塩基からなる塩であるため、この水溶液ではイオン反応式 A で示される塩の (ア) によって水酸化物イオン OH^- が生じ、塩基性を示す。

なお、このイオン反応式 A の反応の平衡定数 K_h は、(ア) 定数とよばれ、イオン反応式 A 中のイオンおよび化合物のモル濃度の関数として、 $K_h = \boxed{\text{①}}$ と表される。この式の分母と分子の両方に (イ) 濃度をかけると $K_h = \boxed{\text{②}}$ という形となり、したがって、 $K_h = \boxed{\text{③}}$ というように、 K_h を K_a および (ウ) とよばれる K_w の関数として表すことができる。

また、イオン反応式 A で生じる OH^- と C_6H_5OH は物質量が等しい。ここで C_6H_5ONa のモル濃度を c とすると、 $[C_6H_5O^-]$ は c と近似できるので、 K_h は $K_h = \boxed{\text{④}}$ というように $[OH^-]$ および c の関数として表される。以上のことより、 $[OH^-]$ は $[OH^-] = \boxed{\text{⑤}}$ というように K_a , K_w , および c の関数として表される。 K_w は、 $25^\circ C$ において $1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ という値になる。したがって、 c が 1.4×10^{-2} mol/L のナトリウムフェノキシドの水溶液の水酸化物イオン濃度は $[OH^-] = (\text{エ})$ mol/L と求まり、この水溶液の pH は (オ) である。

(1) (ア) ~ (オ) にあてはまる最も適当な語句、数値を書け。

(2) イオン反応式 A を書け。

(3) $\boxed{\text{①}}$ ~ $\boxed{\text{⑤}}$ について、それぞれの式を書け。イオンや化合物のモル濃度は $[OH^-]$ や $[C_6H_5OH]$ のように書くこと。

[25 広島大 改] [16 静岡大 改] [25 大阪公大 改]

次の問いに答えよ。(酢酸の電離定数 $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L, アンモニアの電離定数 $K_b = 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L, 水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ mol²/L², $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 7 = 0.85$, $\sqrt{4.8} = 2.2$)

- (1) 0.10 mol/L 酢酸水溶液 10.0 mL に対して、0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を 5.0 mL 加えたときと 6.0 mL 加えたときで、pH はいくら増加するか。有効数字 2 桁で答えよ。
- (2) (1)の混合水溶液に少量の酸あるいは塩基を加えても pH はあまり変化しない。この理由をイオン反応式などを用いて説明せよ。
- (3) 0.240 mol/L のアンモニア水を用いて緩衝液を調製する。
 - (i) 0.240 mol/L アンモニア水の水酸化物イオン濃度は何 mol/L か。有効数字 2 桁で答えよ。
 - (ii) pH 9.00 の緩衝液をつくるには、0.240 mol/L アンモニア水 500 mL に固体の塩化アンモニウムを何 g 加えたらよいか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、塩化アンモニウムの式量を $\text{NH}_4\text{Cl} = 53.5$ とする。また、溶かした塩化アンモニウムは完全に電離し、固体の溶解により溶液の体積は変化しないものとする。
 - (iii) (ii)の緩衝液に 0.400 mol/L の塩酸 100 mL を加えた。添加後の pH について小数点第 2 位まで答えよ。

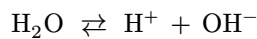
[東京理科大 改][北海道大 改][東京大 改]

- (1) 1.0×10^{-5} mol/L の塩酸中では、水の電離で生じた水素イオン濃度 ($[H^+]$) は無視できるが、これを 100 倍に希釈した 1.0×10^{-7} mol/L の塩酸中では、水の電離で生じた $[H^+]$ が無視できなくなる。たとえば 1.0×10^{-7} mol/L の塩酸中の塩化水素の電離で生じた $[H^+]$ は 1.0×10^{-7} mol/L である。また、水の電離で生じた $[H^+]$ を α [mol/L] とすると、全水素イオン濃度は $(\alpha + 1.0 \times 10^{-7})$ mol/L と表される。水のイオン積を用いて α の値を求め、これをもとにして 25°C における 1.0×10^{-7} mol/L の塩酸中の全水素イオン濃度を計算すると、何 mol/L となるか。
なお、25°C における水のイオン積は 1.0×10^{-14} mol²/L² である。

$$(\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2)$$

- (2) 次の文章を読み、問いに答えよ。

水の pH も温度によって変化する。純粋な水は 25°C のとき pH は 7 となるが、温度が変化すると pH は 7 にならない。水の電離平衡は



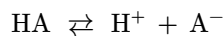
で表される。この電離平衡において、水の電離は (ア) であり、温度が低くなると (イ) の原理により

(ウ)。このため、25°C よりも温度が低い中性の水の pH は 7 よりも (エ) なる。

(問い) (ア) から (エ) にあてはまる語句を下の(a)~(l)から一つずつ選べ。

- (a) 発熱反応 (b) 吸熱反応 (c) 中和反応 (d) 滴定反応
(e) 電離が起りやすくなる (f) 電離が起りにくくなる (g) 大きく (h) 小さく
(i) アレニウス (j) ドルトン (k) ルシャトリエ (l) ブレンステッド

- (3) 電離定数 4.0×10^{-4} mol \cdot L⁻¹ をもつ弱酸型の pH 指示薬 X がある。X の分子式を HA と表すと溶液中では下式のように電離している。



HA, A⁻ の濃度比が 0.1 以上 10 以下の範囲にあるときに色調の変化が肉眼でわかると仮定する。この pH 指示薬 X の色調の変化が肉眼でわかる pH の値の範囲を有効数字 2 桁で求めよ。(log₁₀ 2 = 0.30)