

[注意] 計算に必要なならば、次の数値を用いよ。原子量：H=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, S=32.0, Br=79.9, I=126.9。

Pb=207.2 気体定数  $R=8.21 \times 10^{-2} \text{ atm/(K} \cdot \text{mol)}$ ,  $0^\circ\text{C}=273\text{K}$  アボガドロ定数  $N_A=6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ , ファラデー定数  $F=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

次の文章を読み、問1～問8に答えよ。

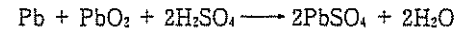
酸・塩基について、古くはアレニウス説のように、酸は水溶液中で水素イオンを放つ物質、塩基は水溶液中で水酸化物イオンを放つ物質と考えられた。しかし、この説ではアンモニアが塩基であることを説明できず、20世紀になってブレンステッドらによって、酸は水素イオンを□ア物質であり、塩基は水素イオンを□イ物質であるという考えが提唱された。アンモニアと塩化水素が空気中で出会うと白煙が生じる。ブレンステッド説では、アンモニアは塩基であり塩化水素は酸とみなされる。ここで生じた白煙は、物質の三態のうち□ウであり、正電荷を帯びた□Aと負電荷を帯びた□Bが静電気力によって引き合う□エ結合により形成されている。アンモニアと水素イオンとの間の結合は、アンモニア分子のもつ□オが水素イオンに与えられてできる共有結合で、特に□カ結合と呼ぶ。この場合の4つのN-H結合は全く同じ性質をもっており、もとからある共有結合と□カ結合は区別することはできない。ルイスは、ブレンステッドと同時代にさらに包括的な酸・塩基の理論を提出し、酸塩基反応を□オの授受という立場で定義した。この定義によれば、(a)亜鉛(II)イオンとアンモニアから錯イオンが形成される反応も酸塩基反応と理解される。このようにして酸・塩基に関する理論はアレニウス、ブレンステッド、ルイスの順に拡張されてきた。

他方、酸化と還元という化学反応は、(b)マグネシウムが空気中で燃焼する反応や(c)酸化炭素によって赤鉄鉱( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )が鉄に変化する反応にみられるように、はじめは酸素の授受という立場で理解されていた。その後20世紀になって、(d)アルミニウムが塩酸に溶ける反応なども含めて統一的に理解するため、酸化還元反応は□キの授受として説明されている。

このように、酸塩基反応および酸化還元反応がいずれも□キの授受で理解されたのは、化学理論がより一般化された例として考えることができる。

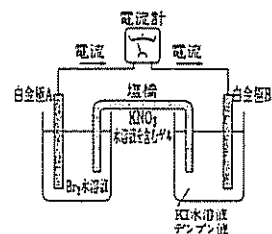
酸化還元反応は物質間で□キの授受をともなうものであるから、この反応を利用することにより電流をとり出すことができる。酸化還元反応にともなって放出されるエネルギーを電気エネルギーに変換する装置を電池という。電池には、(i)電極の化学変化をともなうもの、(ii)電極は変化せず電解液中に含まれる物質が化学変化するものがある。

(i)の例としては自動車用のバッテリーとして使われている鉛蓄電池があり、電極として鉛と酸化鉛(IV)が用いられる。鉛は□ク結合からできた結晶であり、原子どうしを結びつけている自由電子があるため電気的□ケである。酸化鉛(IV)は金属元素と非金属元素との化合物であるが、同様に□ケであり電極として用いることができる。両電極の表面は、放電がすすむにつれて電極が難溶性の硫酸鉛で覆われるために、□コ色に変化する。自動車のバッテリーは、完全に放電させてしまうと、この硫酸鉛が電気的□サであるため、充電しにくくなる。電池は外部に電気エネルギーをとり出す装置であるから、放電時に外部に流れる電流の向きにより正極・負極が定義される。正極では□C、負極では□Dの反応が起きる。電解液(希硫酸)中では、主に水素イオンが□シ極に移動することによって電荷が運ばれる。鉛蓄電池の放電反応を1つの化学反応式で示すと、



になる。(e)この式からわかるように、放電にともない硫酸が消費されて同時に水が生じるので希硫酸の比重が減少する。したがって、希硫酸の比重を測定すると電池の充電、放電の状態がわかり、自動車用のバッテリーの点検などに利用されている。

また、(ii)の例として臭素水溶液とデンプンを含むヨウ化カリウム水溶液を用いて、図のような電池を作ることができる。左右両槽をつなぐ部分は塩橋と呼ばれる。これは硝酸カリウム水溶液をゲルで固めたもので、



両溶液を混合させないで、かつイオンの移動により電気的に連結する「橋」のことをいう。この電池では、電流が白金極Aから白金極Bへ流れ、約0.5Vの起電力が得られる。放電とともに臭素水溶液の[ス]色がうすくなり、同時に白金極Bの周囲が青色を帯びてくる。臭素水溶液中では[E]、ヨウ化カリウム水溶液中では[F]の反応が起きている。

このように電池は、電極や電解液中に含まれる物質の酸化・還元作用の強弱を利用して、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するための装置である。

問1 [ア]～[ス]にあてはまる最も適切な語句を下の語群から選び、数字で答えよ。

- (語群) (1) 分子間力 (2) 極性 (3) クーロン (4) ファンデルワールス  
(5) 水素 (6) 配位 (7) イオン (8) 金属 (9) 共有 (10) 固体  
(11) 液体 (12) 気体 (13) 与える (14) 受けとる (15) 非共有電子対 (16) 不対電子  
(17) 陽子 (18) 中性子 (19) 電子 (20) 分子 (21) 良導体 (22) 絶縁体  
(23) 正 (24) 負 (25) 紫 (26) 青 (27) 黄褐 (28) 緑 (29) 白

問2 [A]～[F]にあてはまるイオン式あるいはイオン反応式を示せ。

問3 下線部(a)で生成する錯イオンの立体的な構造を示せ。

問4 下線部(b)～(d)の化学反応式を示せ。

問5 下線部(e)の反応で、1Fの電気量が放電すると消費される硫酸は何molになるか答えよ。

問6 鉛蓄電池の中に質量パーセント濃度32.8%の希硫酸360gがはいっていた。この鉛蓄電池から0.360Fの電気量を流したとき、希硫酸の質量パーセント濃度は何%になるか。有効数字3桁で答えよ。

問7 (ii)の実験結果から、臭素とヨウ素の酸化作用の強弱についてわかることを20字以内で述べよ。

問8 (ii)の電池で、0.020Fの電気量が流れたところで放電を止め、デンプンを含む青色のヨウ化カリウム水溶液をかくはんして均一にした。全量250mlのこの溶液から10mlをとり出して、0.10mol/lチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )水溶液を少しずつ加えた。ヨウ素が消費されて溶液の青色が消えるのに必要なチオ硫酸ナトリウム水溶液は何mlか。有効数字2桁で答えよ。なお、この反応は次式で表される。

