

次の文章(I)および(II)を読み、問1～問8に答えよ。

(I) 銀はイオン化傾向が小さく空気中では酸化されにくいが、(a)濃硝酸には褐色の気体を発生しながら溶けて Ag^+ の水溶液となる。 Ag^+ の水溶液からは、種々の化合物が沈殿物として得られる。たとえば(b) NaOH 水溶液を加えると暗褐色の沈殿が生じ、この物質は電池の正極材料などに用いられる。また、 NaBr 水溶液を加えると淡黄色の沈殿物 AgBr が生成する。 AgBr は光があたると分解して銀原子を遊離するため、写真フィルムの感光剤に利用される。感光したフィルムを現像後、(c)未反応の AgBr を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で溶かして除去すると陰画(ネガ)ができる。これらの他に、銀は各種合金としても広く用いられる。

問1 下線(a)～(c)の反応を、それぞれ化学反応式で示せ。

問2 次の文章の空欄ア～エに適当な語句または数字を入れよ。

銀などの金属は電気を良く導く。これは金属原子の価電子が特定の原子間に固定されずに金属全体に分布しているためであり、このような電子をアという。金属の結晶では、すべての金属原子の陽イオンがすべてのアを共有することで結びついており、このような結合をイ結合という。銀の結晶格子は面心立方格子であり、その単位格子には銀原子がウ個含まれる。 AgBr などの結晶では、陽イオンと陰イオンが静電的に引き合っており、これをエ結合という。

問3 濃硝酸に銀と銅の合金12.07gを溶解し、これに純水を加えてうすめた。そこへ希塩酸を少量加えると白色沈殿が生じた。この沈殿が新たに生じなくなるまで希塩酸をさらに加えた。得られた沈殿をろ過し、水でよく洗った後、乾燥させると質量が14.35gであった。合金中の銀と銅の原子数の比を求めよ。計算過程も示せ。

問4 AgNO_3 の水溶液200mlに銅板を浸すと、表面に銀が析出し、銅板から銅が Cu^{2+} となって溶け出した。析出した銀の質量が3.24gであったとき、溶液中の Cu^{2+} のモル濃度を求め、有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。

(II) 電解質溶液中のイオンの分離や分析を行うためにイオン交換樹脂が用いられる。代表的な陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂の構造を、それぞれ図1および図2に示す。

図1に示す陽イオン交換樹脂を、円筒状容器(カラム)につめ NaCl 水溶液を通した場合、樹脂中のスルホ基の H^+ が水溶液中の Na^+ で置換されて H^+ が遊離するため、流出液が酸性を示す。 NaCl 水溶液を流し続けると、すべてのスルホ基の H^+ が Na^+ に置き換わり、その後の流出液は中性に変わる。このように、イオン交換樹脂が交換できるイオンの量には上限がある。

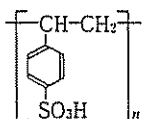


図1 陽イオン交換樹脂

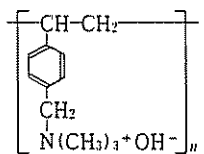


図2 陰イオン交換樹脂

問5 CaCl_2 水溶液を図1の陽イオン交換樹脂をつめたカラムに通し、その流出液をさらに図2の陰イオン交換樹脂をつめたカラムに通すと、下部からは塩を含まない純粋な水(脱イオン水)が得られる。それぞれのカラムでおこるイオン交換の反応式を示せ。ただし、図中の[]で囲まれた部分を $\text{R-SO}_3\text{H}$ および $\text{R}'\text{-N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ とせよ。

問6 図1の陽イオン交換樹脂 2.0g をカラムにつめ、 0.10mol/l の NaCl 水溶液を流し続けた。カラムの出口で流出液の pH を連続的に測定したところ、流出液が酸性になった後、さらに 80ml が流出したところで中性になった。この樹脂 1.0g が交換可能な Na^+ の物質量 (mol) を求め、有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。

問7 図2の陰イオン交換樹脂のカラムに、 NaCl と Na_2SO_4 の物質量の比が $1:2$ である水溶液 5ml を通したところ、陰イオンはすべて樹脂に取り込まれた。このカラムを純水でよく洗い、流出液と洗液を集め、 0.10mol/l の HCl 水溶液で中和滴定した。滴定の終点までに必要な HCl 水溶液の滴下量は 10ml であった。カラムに通した混合溶液中の Na_2SO_4 のモル濃度を求め、有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。

問8 図2の陰イオン交換樹脂中の OH^- が Cl^- で置換された樹脂がある。これを図2の陰イオン交換樹脂に再生する方法を20字以内で述べよ。