

## 2020年 立命館大学 入試対策ファイナルセミナー化学

～出題範囲・難易度と出題形式～

80分で大問4題が出題されるが、理論分野2題・無機1題・有機1題，理論分野2題・有機2題，理論分野1題・無機1題・有機2題と出題パターンが色々である。解答形式は、基本的には記述式であるが選択肢から選ぶ問題なども多く出題されている。問題の難易度は標準問題（教科書の内容を逸脱しない問題）を中心としているが、2割程度は難易度の高い問題や見慣れないテーマの問題が出題される。しかし、基礎をしっかりと踏まえてじっくり問題文を読めば解答できるように工夫されている問題が多い。各大問はあるテーマに基づき出題されるが、各設問同士がなるべく連動することのないように工夫された出題となっている。つまり小問に区切られた形式をとりテーマが小刻みに変化する。そのため、この形式に慣れていないといたずらに時間がかかるなど苦戦することが多く、少し慣れを要する。小問に区切る形式のため、おのずと問題数が多くなり時間的に厳しいので要注意である。

～対策～

標準的なテーマからの出題が多いが、ときに目新しいテーマ（高校生が目にしにくいテーマ）などを挙げ応用力を見る出題もあるため、教科書などで扱われている応用テーマを研究し、「どのように応用しているのだろうか？」と考える訓練をしておくといよい。また、小刻みにテーマが変わる形式に慣れる必要である。ただ、これは関連したテーマを普段から整理することで十分に対応できるだろう。

問題数が多いことに対する対策としては、基礎的な語句、化学反応式を書かせる問題などに慣れ、反射神経的にすばやく解けるタイプの問題を増やすようにしたい。特に化学反応式は、覚えるではなく、つくることを意識してほしい。

普段の勉強では、難しい問題を解いて応用力を磨くことは勿論必要であるが、基本的・標準的な事項を確認できる問題集を用いて、取りこぼしのない知識の確立をさせることも意識してほしい。その際、使う問題集は学校で配布された問題集（入試問題集ではなく、1番最初に配布された問題集）etcを使えばよい。

そして、基礎的な内容が身に付いたら、過去問などを活用して多くの問題をこなして立命館大学の独特な形式に慣れることで合格を勝ち取れる！！

MEMO

過去問研究 2020年度入試の問題から

次の問いに答えよ。

I より

...

ソルベー法の主反応も 2 段階の反応になる。まず第 1 段階では、(a)塩化ナトリウムの飽和水溶液にアンモニアと二酸化炭素を吹き込むと、比較的溶解度の小さい  $\text{NaHCO}_3$  が沈殿する 【反応 c】。

...

〔6〕文章中下線部(a)について、【反応 c】では、塩化ナトリウムの飽和水溶液には先にアンモニア  $\text{NH}_3$  を吹き込んだのち、二酸化炭素  $\text{CO}_2$  を吹き込む必要がある。この順番で加える理由を、簡潔に解答用紙の  内に記入せよ。

ただし、溶解度、酸性、塩基性、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  の用語を必ず用い、使用した用語にはすべて下線を引くこと。

II より

〔2〕硫化水素と二酸化硫黄の化学反応は、石油中に不純物として存在する硫化物を取り除く操作においても重要である。硫化水素と二酸化硫黄との化学反応式を解答用紙の  内に記入せよ。

## II より

沈殿反応を利用した滴定を沈殿滴定といい、とくに<sup>(e)</sup>クロム酸カリウム水溶液を指示薬として用い、硝酸銀水溶液で塩化物イオンを滴定する方法はモール法とよばれる。

モール法では、滴定で生成する塩化銀の溶解度がクロム酸銀の溶解度より小さいため、溶液中の塩化物イオンの大部分が塩化銀として沈殿したのち、赤褐色のクロム酸銀が生成しはじめる。このとき、溶液中に存在している塩化物イオンはきわめて少ないため、この点を終点として、滴下した硝酸銀水溶液の量から塩化物イオンを定量することができる。

〔6〕文章中の下線部(e)について、(i) および (ii) の問いに答えよ。

(i) モール法は、溶液の pH が中性付近の条件で実施する必要がある。その理由として正しいものを下の選択肢より 2 つ選び、その番号を解答用紙にマークせよ。

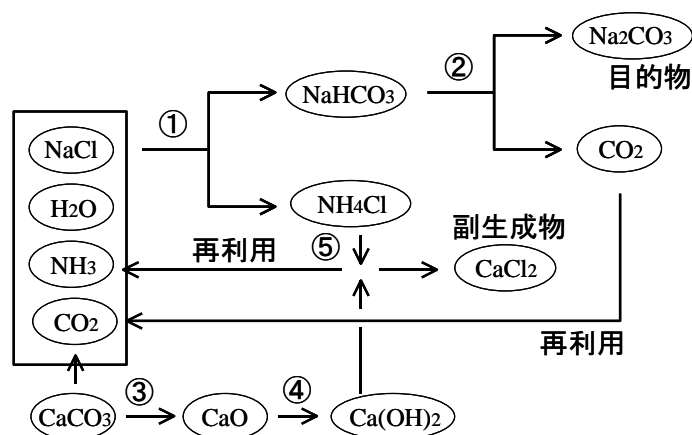
- ① 酸性条件では、クロム酸イオンがニクロム酸イオンになるため
- ② 酸性条件では、クロム酸イオンがクロム (III) イオンになるため
- ③ 酸性条件では、銀イオンが酸化物として沈殿するため
- ④ 塩基性条件では、クロム酸イオンがニクロム酸イオンになるため
- ⑤ 塩基性条件では、クロム酸イオンがクロム (III) イオンになるため
- ⑥ 塩基性条件では、銀イオンが酸化物として沈殿するため

(ii) 塩化ナトリウム水溶液 10mL にクロム酸カリウム水溶液を適量加え、この溶液に  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の硝酸銀水溶液を滴下すると、溶液が白濁した。さらに硝酸銀水溶液 21mL を加えたところで赤褐色沈殿が生じはじめた。塩化ナトリウム水溶液のモル濃度 (mol/L) を求め、有効数字 2 桁で解答用紙の  内に記入せよ。ただし、赤褐色沈殿が生じはじめたときの溶液中に存在する塩化物イオン濃度は無視できるものとする。また、クロム酸カリウム水溶液を加えたことによる体積変化は無視できるものとする。

参考資料

《工業的製法》アンモニアソーダ法（ソルバー法）

（NaCl と CaCO<sub>3</sub> を原料として，炭酸ナトリウム Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> をつくる方法）



① NaCl 飽和水溶液に，NH<sub>3</sub> を十分に吸収させた後，CO<sub>2</sub> を吹き込む。



② ①で生成した炭酸水素ナトリウムを約 200℃で熱分解する。（CO<sub>2</sub> は再び①で再利用）



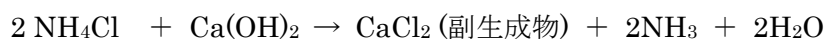
③ 炭酸カルシウムを熱分解する。（原料 CO<sub>2</sub> の補充）



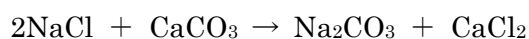
④ ③で生成した酸化カルシウムを水と反応させる。



⑤ ①で生成した塩化アンモニウム NH<sub>4</sub>Cl と Ca(OH)<sub>2</sub> を反応させる。



①～⑤をまとめると



\* 最近では NH<sub>4</sub>Cl に利用価値があるので別にアンモニアを製造する過程を加え，NH<sub>4</sub>Cl を取り出すような方法も用いられている（塩安ソーダ法）。

## 参考資料

### 沈殿滴定（モール法）

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿するのに必要な  $[\text{Ag}^+]$  は、 $\text{AgCl}$  が沈殿するのに必要な  $[\text{Ag}^+]$  より大きい。これを利用すると溶液中の塩化物イオン濃度  $[\text{Cl}^-]$  を定量することができる。

ある温度における  $\text{AgCl}$ 、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積は以下のとおりである。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 4.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

いま  $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 0.010 \text{ mol/L}$  である溶液を考える。

この溶液に硝酸銀水溶液を加えていく場合、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿が生じはじめるための  $[\text{Ag}^+]$  は次式で求められる。

- $\text{AgCl}$  が沈殿しはじめる  $[\text{Ag}^+]$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] \times 0.010 = 2.0 \times 10^{-10} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

- $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿しはじめる  $[\text{Ag}^+]$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Ag}^+]^2 \times 0.010 = 4.0 \times 10^{-12} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

つまり、 $\text{AgCl}$  の沈殿が先に生成しはじめることが分かり、 $[\text{Cl}^-]$  が減少するに従い  $[\text{Ag}^+]$  が増加していくため、 $[\text{Ag}^+]$  が  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿が生成しはじめる濃度に達したときの  $[\text{Cl}^-]$  を考えてみると、

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-6} \times [\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-10} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

となる。よって、赤褐色の  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の沈殿が生じたときには  $[\text{Cl}^-]$  ははじめの、100 分の 1 まで減少しているの十分に定量ができていると考えられる。（実際にはもう少し少ない方がよいが…）より精度を上げたければ  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  の濃度を減少させるとよい。



(2) 炭素は空気中で燃えて、二酸化炭素を生じる。二酸化炭素は無色無臭の気体で、大気中に約 0.04%含まれており、実験室では、(A)炭酸カルシウムに希塩酸を反応させてつくる。(B)石灰水に二酸化炭素を通じると白色沈殿を生じる。さらに二酸化炭素を通じ続けると溶解する。

問 1 下線部(A)の化学反応式を書け。

問 2 下線部(B)の化学反応式を、(a)白色沈殿が生じる場合、および(b)白色沈殿が溶解する場合、に分けて書け。

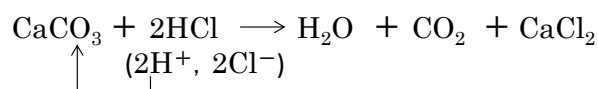
解答 問 1  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2$

問 2 (a)  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (b)  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$

【解説】

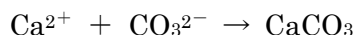
問 1 弱酸遊離反応

弱酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  の塩  $\text{CaCO}_3$  に強酸 (希塩酸) を加えると弱酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  が遊離する反応である。炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  は不安定で  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  に分解することに注意する。

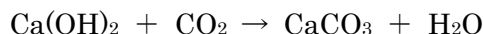


問 2 白色沈殿が生じる反応…沈殿生成反応 または 中和反応

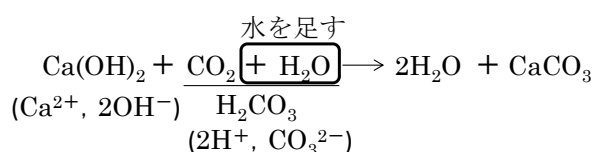
水溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{CO}_3^{2-}$  が反応し沈殿として  $\text{CaCO}_3$  が生成する。



両辺に対イオンである、 $2\text{OH}^-$  と  $2\text{H}^+$  を加え整理すると完成。



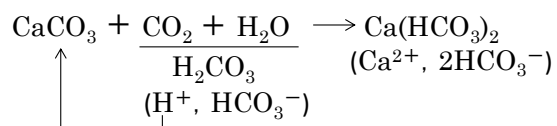
塩基である水酸化カルシウムと酸性酸化物である二酸化炭素が反応し生じた塩が難溶性の物質であると考ええる。酸性酸化物の反応を考えるときには水を足し、酸として化学反応式を書くと分かりやすい。



その後、両辺に共通の水を消去して完成。水を消去し忘れないこと。

白色沈殿が溶解する反応…酸塩基反応

二酸化炭素をさらに通じると生成する  $\text{H}_2\text{CO}_3$  により  $\text{H}^+$  の濃度が増加するため  $\text{CO}_3^{2-}$  が  $\text{HCO}_3^-$  に変化し炭酸水素カルシウムが生成する。しかし、炭酸水素塩は可溶性であるため白色沈殿が溶解する。





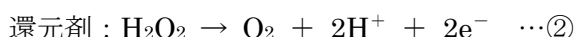
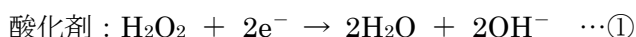


(4) 過酸化水素  $\text{H}_2\text{O}_2$  (構造式  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ) の中性水溶液に少量の酸化マンガン(IV)を加えると、 $\text{H}_2\text{O}_2$  が激しく分解して  $\text{O}_2$  が発生する。  
下線部の化学反応式を書け。

解答  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

【解説】酸化還元反応

酸化マンガン(IV)は触媒であり  $\text{H}_2\text{O}_2$  が酸化剤かつ還元剤である。半反応式は次式となる。



①+②より



共通の  $2\text{e}^-$  を消去して、整理する (対イオンをまとめる) と完成。



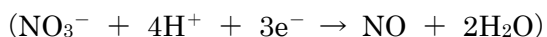
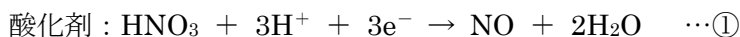
(5) 水銀  $\text{Hg}$  は 12 属に属する元素である。水銀の単体は、銀白色で、融点が低く、常温で唯一の液体の金属で、密度が大きい。水銀の単体は、塩酸、希硫酸には溶けないが、酸化力のある硝酸や熱濃硫酸に溶ける。

下線部に関して水銀の単体は希硝酸で処理すると、銅と希硝酸との反応に類似した反応を起こす。すなわち、水銀の単体は酸化されて酸化数が +2 となり一酸化窒素  $\text{NO}$  を発生する。この変化を化学反応式で書け。

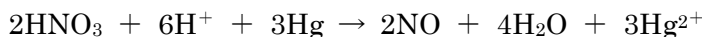
解答  $8\text{HNO}_3 + 3\text{Hg} \rightarrow 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

【解説】酸化還元反応

希硝酸が酸化剤であり、水銀  $\text{Hg}$  が還元剤である。それぞれの半反応式は次式となる。



①×2+②×3 とし、共通の部分を消去すると



両辺に  $6\text{NO}_3^-$  を加えて整理すると完成。

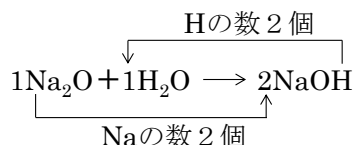


(6) ナトリウムの酸化物と水の反応を化学反応式で記せ。

解答  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$

【解説】酸化物+水→水酸化物

酸化物は水と反応すると水酸化物になる。まず  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH}$  とかき、酸化物の係数を 1 とし、各元素の原子数保存を用いて係数を決めればよい。

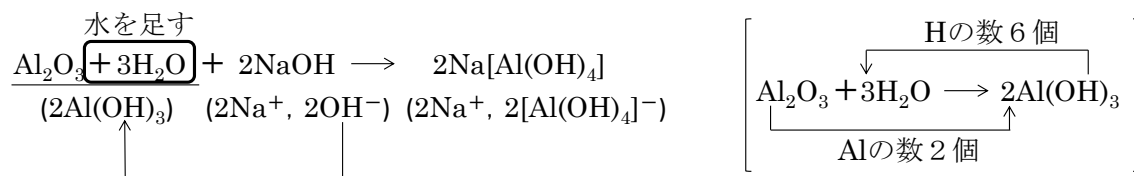


(7) 第 3 周期の元素の酸化物の中には、両性酸化物が 1 つある。それが水酸化ナトリウム水溶液に溶ける反応を化学反応式で記せ。

解答  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

【解説】錯イオン形成反応

第 3 周期の Al の酸化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると錯イオンを形成し溶解する。ここで注意すべきは酸化物を錯イオンにするとき、水を足して水酸化物の状態とし配位子を交換する。



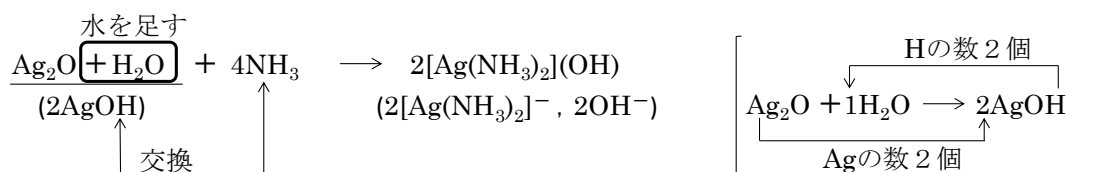
$\text{Al}^{3+}$  は 6 配位であり本来、水酸化アルミニウムは  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  と表す。しかし配位子が  $\text{H}_2\text{O}$  である場合、省略して書くので  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と表す。これと同様に錯イオン  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  も水 2 つが省略されているため 4 配位の錯イオンのように見えるが 6 配位であることに注意する。

(8) 酸化銀  $\text{Ag}_2\text{O}$  の褐色の沈殿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。



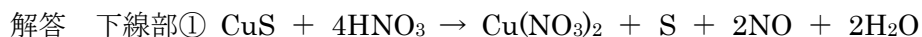
【解説】錯イオン形成反応

酸化物  $\text{Ag}_2\text{O}$  は錯イオンになる際に、水を足し水酸化物  $\text{AgOH}$  にしたのち、 $\text{Ag}^+$  は 2 配位であるので  $\text{NH}_3$  2 分子を配位した錯イオン  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  とする。



(9) ①硫化銅(II)  $\text{CuS}$  に濃硝酸を加え、加熱して溶かした。②この溶液に水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えると青白色の沈殿が生じた。

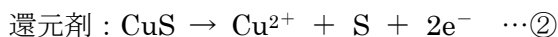
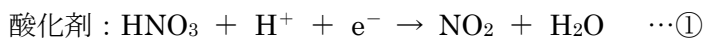
下線部①と②の反応をそれぞれ化学反応式で記せ。



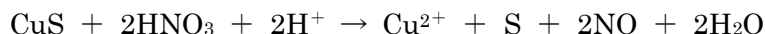
【解説】下線部①…酸化還元反応

$\text{CuS}$  は溶解度積が非常に小さいため酸性条件下において  $[\text{S}^{2-}]$  を小さくしても飽和したままであり、溶解させることができない。そのため硝酸（酸化剤）を用い、さらに  $[\text{S}^{2-}]$  を減少させることで溶解させる。

よって、この反応では濃硝酸が酸化剤、硫化銅(II)が還元剤である。



①×2+②とし、共通のものを消去すると

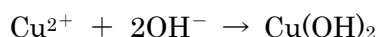


両辺に  $2\text{NO}_3^-$  を加えて整理すると



下線部②…沈殿生成反応

溶液中にある  $\text{Cu}^{2+}$  が加えられた水酸化ナトリウム中の  $\text{OH}^-$  と反応し青白色の  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  として沈殿する。



対イオン  $2\text{NO}_3^-$ ,  $2\text{Na}^+$  を加えて整理すると完成。

