

5章-1 平衡総合

問題

■ 演習

【1】

解答

問1 ア $\frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ イ $\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$ ウ $\frac{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2}{K_1K_2}$

エ $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ オ 大きく

問2 カ 1.4×10^{-21} キ 1.3×10^{-4}

問3 FeS, MnS, NiS

解説

問1 式(1), (2)より

$$\frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1 \quad \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = K_2$$

問題の誘導により, $C = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$ から $[\text{H}_2\text{S}]$, $[\text{HS}^-]$ を消去する。 K_1 , K_2 を変形し

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{K_1} \quad [\text{HS}^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{K_2}$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_1K_2}$$

これらを代入すると

$$C = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{K_2} + [\text{S}^{2-}]$$

$$\therefore C = [\text{S}^{2-}] \times \frac{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2}{K_1K_2}$$

また, $\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$ より, $K = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]/[\text{CuS}(\text{固})]$ となり, 両辺に $[\text{CuS}(\text{固})]$ をかければ $K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ となる。

この定数 K_{sp} について考察しよう。これは, 言い換えれば $[\text{Cu}^{2+}]$ と $[\text{S}^{2-}]$ の積はとり得る値に上限があることを示している。これを超える濃度になってしまった場合, 式を満たすまで, 平衡は CuS が増える方向に移動し沈殿が生成する。つまり, $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}$ の場合は沈殿が生成するのである。

問2 $[\text{S}^{2-}]$ は K_1 , K_2 , C , $[\text{H}^+]$ の4つの値によって決まることがわかる。ウの式に各値を代入する。塩酸の水溶液は $[\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-1}$ [mol/L] である。

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1K_2} \times C$$

ここで、 $[\text{H}^+]^2 \gg [\text{H}^+]K_1 \gg K_1K_2$ より、分母は $[\text{H}^+]^2$ としてよい。

$$\therefore [\text{S}^{2-}] = \frac{9.6 \times 10^{-8} \times 1.3 \times 10^{-14}}{(3.0 \times 10^{-1})^2} \times 1.0 \times 10^{-1} = 1.38 \times 10^{-21} \text{ [mol/L]}$$

pH=11 では $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-11}$ であるから、 $[\text{H}^+]K_1 \gg [\text{H}^+]^2$, K_1K_2 より、分母は $[\text{H}^+]K_1$ としてよい。

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{9.6 \times 10^{-8} \times 1.3 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-11} \times 9.6 \times 10^{-8}} \times 1.0 \times 10^{-1} = 1.3 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

問3 問2より、塩酸溶液中（酸性）であると $[\text{S}^{2-}]$ の濃度は小さくなり、pH=11（塩基性）では $[\text{S}^{2-}]$ の濃度は大きくなる。つまり、pHが高くなればなるほど、沈殿しやすくなるのである。イオン濃度の積が K_{sp} を超えていれば沈殿し ($[\text{X}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}$)、また、小さければ沈殿はしない ($[\text{X}^{2+}][\text{S}^{2-}] \leq K_{\text{sp}}$)。

金属イオンの濃度を $[\text{X}^{2+}]$ とおくと、問題文より $[\text{X}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2}$ であり、この値によって $[\text{X}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ の値が決まる。

塩酸溶液、および pH=11 での $[\text{X}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ の値は次のように求められる。

$$\text{塩酸溶液} \quad 1.0 \times 10^{-2} \times 1.4 \times 10^{-21} = 1.4 \times 10^{-23}$$

$$\text{pH=11} \quad 1.0 \times 10^{-2} \times 1.3 \times 10^{-4} = 1.3 \times 10^{-6}$$

塩酸溶液で沈殿せず、塩基性で沈殿するには、 K_{sp} の値が $1.3 \times 10^{-6} > K_{\text{sp}} \geq 1.4 \times 10^{-23}$ であればよい。これにあてはまる金属は表1の値より FeS, MnS, NiS である。

【2】

解答



問2 $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}[\text{H}^+]^2}{K_2K_3K_4P_{\text{CO}_2}}$

問3 pH > 9.65 のとき。

(理由) 8.0mg/L をモル濃度に変換すると, $[\text{Ca}^{2+}] = 2.0 \times 10^{-4}$ [mol/L] となる。カルシウムイオンがすべてイオンの状態で存在できる pH は, 与えられた式にモル濃度を代入して, pH=9.65 と求められる。これよりも塩基性に偏ると, $[\text{Ca}^{2+}]$ は減少し, その分 CaCO_3 が生成するため。

解説

問1 炭酸カルシウムが沈殿した水溶液に過剰な二酸化炭素を加えることで, 沈殿が溶解して透明な炭酸水素カルシウムの水溶液に変化することは, 無機化学でおなじみの反応である。

石灰石は CaCO_3 でありこれが侵食される理由は, 二酸化炭素を多く含む雨水がこれを溶解させ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ とするからである。

問2 問題文が長い, 結局は(1)~(4)式から, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ を消去するだけなので難しくはない。

(2)式×(3)式から $[\text{HCO}_3^-]$ を消去する。

$$K_2K_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

(4)式を代入し, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ を消去する。

$$K_2K_3K_4P_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2$$

最後に(1)式に代入し $[\text{CO}_3^{2-}]$ を消去する。

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}[\text{H}^+]^2}{K_2K_3K_4P_{\text{CO}_2}}$$

問3 問題文で与えられた式は 25°C での K_2 , K_3 , K_4 , K_{sp} , P_{CO_2} の値を代入した式である。代入した値は温度に依存する定数であるので, 結果, 単に pH と $[\text{Ca}^{2+}]$ の関係式となる。この式によれば, $[\text{Ca}^{2+}]$ が大きくなれば pH は小さく, $[\text{Ca}^{2+}]$ が小さいと pH は大きくなる。この意味するところは次のようにまとめられる。

pH が小さくなるほど (酸性側になるほど) $[\text{Ca}^{2+}]$ が多くなる = 石灰石が溶ける
 pH が大きくなるほど (塩基性側になるほど) $[\text{Ca}^{2+}]$ が小さくなる = 石灰石が生じる

【3】

解答

問1 水層

問2 $c_1 = \frac{1.00-0.75}{100}$, $c_2 = \frac{0.75}{100}$ より

$$K = \frac{0.75}{100-0.75} = 3.0$$

(答) 3.0

問3 1回目にベンゼンに溶解するAの量を x [g] とおくと

$$\frac{\frac{x}{50}}{\frac{1.00-x}{100}} = 3.0 \quad \therefore x = 0.60 \text{ [g]}$$

2回目にベンゼンに溶解するAの量を y [g] とおくと、水層に残るAは $1.00-0.60=0.40$ [g] であることから

$$\frac{\frac{y}{50}}{\frac{0.40-y}{100}} = 3.0 \quad \therefore y = 0.24 \text{ [g]}$$

したがって、Aの総量は

$$0.60 + 0.24 = 0.84 \text{ [g]}$$

(答) 0.84g

問4 実験1, 2では同じ体積のベンゼンを用いて溶質を抽出しているが、2回にわけた方が抽出量は多くなっている。よって、同じ体積の抽出液を用いる場合、少量に分けて抽出回数を増やす方が全抽出量は増えると考えられる。

問5 (1) 1回目の操作では

$$\frac{\frac{x_1}{100}}{\frac{1.00-x_1}{100}} = K \quad \therefore K = \frac{nx_1}{1.00-x_1} = \frac{nx_1}{x_1'}$$

したがって

$$x_1 = \frac{K}{n+K} \quad x_1' = \frac{n}{n+K}$$

2回目の操作では

$$\frac{\frac{x_2}{100}}{\frac{1.00-x_1-x_2}{100}} = K \quad \therefore K = \frac{nx_2}{1.00-x_1-x_2} = \frac{nx_2}{\frac{n}{n+K}-x_2} = \frac{nx_2}{x_2'}$$

したがって

$$x_2 = \frac{nK}{(n+K)^2} \quad x_2' = \frac{n^2}{(n+K)^2}$$

$$(2) \quad x_m = \frac{n^{m-1}K}{(n+K)^m} \quad x_m' = \frac{n^m}{(n+K)^m}$$

$$(3) \quad 1 - \left(\frac{n}{n+K}\right)^n$$

解説

問1 ベンゼンの密度は0.88g/mLであり、水よりも比重が小さいため水に浮く。またエーテルも水の上に層を作ることは覚えておこう。

問2 濃度に気をつける。 c はg/mLである。

問4 実験1と2での違いは、ベンゼンを半分に分けている点である。結果的にどちらの抽出量が大きくなったのかという点が着目すべき点である。

問5 (1) 操作の過程でベンゼンと水層にどれだけ存在するかを具体的に追えばよい。

(2) 具体的に見ると等比数列であることがわかる。3回目まで求めて確認してもよい。

	1回目	2回目		
ベンゼン	$\frac{K}{n+K}$	$\frac{nK}{(n+K)^2}$	公比 ;	$\frac{n}{n+K}$ 初項 ; $\frac{K}{n+K}$
水	$\frac{n}{n+K}$	$\frac{n^2}{(n+K)^2}$	公比 ;	$\frac{n}{n+K}$ 初項 ; $\frac{n}{n+K}$

この関係から m 回目を予想する。

(3) n 回の操作による抽出量は、総量を S_n とおくと

$$S_n = x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_n$$

ということになり、これは等比数列の和である。初項 a は $\frac{K}{n+K}$ 、公比 r は $\frac{n}{n+K}$ であるた

め、等比数列の和の公式 $S_n = a \times \frac{1-r^n}{1-r}$ に代入すればよい。

$$S_n = \frac{K}{n+K} \times \frac{1 - \left(\frac{n}{n+K}\right)^n}{1 - \frac{n}{n+K}} = 1 - \left(\frac{n}{n+K}\right)^n$$

【4】

解答



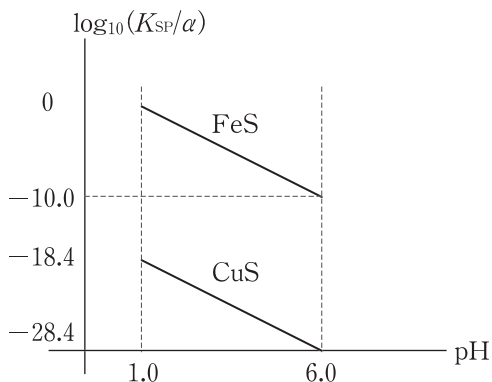
ウ
$$\alpha = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

エ 右図（解答の過程は「解説」参照）

オ $\text{pH} \leq 3.2$ （解答の過程は「解説」参照）

カ 中和滴定に影響を与えるアンモニアをろ液から追い出すため。（28字）

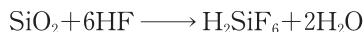
キ $2.1 \times 10^{-2} \text{g}$ （解答の過程は「解説」参照）



解説

実験が複数組み合わせられ、内容も多岐にわたるため、取り組みにくい印象があるが、各問を個別に見ていけば、そこまでの難問ではない。キでは、中和の量的関係が理解できればよい。

ア 下線部①ではフッ化水素酸を作用させているので、反応式は次のようになる。



イ ガラスに含まれる金属イオンのうち、希硫酸で白色沈殿を生じるのは、 Pb^{2+} である。

ウ $K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}$, $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$ である。これらを変形して

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}} \quad [\text{HS}^-] = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{K_{a2}}$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{S}] = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}$$

$[\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$ より、 $\alpha = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]}$ に代入して整理する。

$$\alpha = \frac{[\text{S}^{2-}]}{\frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{K_{a2}} + [\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

エ それぞれ値を代入して求めていけばよいが、 $K_{a1}K_{a2} = 1.0 \times 10^{-21}$, $K_{a1}[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} [\text{H}^+]$ について $\text{pH} 1.0 \sim 6.0$ の間では $[\text{H}^+]^2$ よりも十分に小さいとして、式に表すと

$$\alpha = \frac{1.0 \times 10^{-21}}{[\text{H}^+]^2}$$

CuS について

$$K_{\text{sp}}/\alpha = \frac{4.0 \times 10^{-38} [\text{H}^+]^2}{1.0 \times 10^{-21}} = 4.0 \times 10^{-17} [\text{H}^+]^2$$

$$\begin{aligned} \therefore \log_{10}(K_{\text{sp}}/\alpha) &= \log_{10} 4.0 \times 10^{-17} [\text{H}^+]^2 = \log_{10} 2.0^2 \times 10^{-17} \times [\text{H}^+]^2 \\ &= 0.301 \times 2 - 17 + 2\log_{10} [\text{H}^+] = -16.39 - 2\text{pH} \end{aligned}$$

FeS について同様に

$$K_{sp}/\alpha = \frac{1.0 \times 10^{-19} [\text{H}^+]^2}{1.0 \times 10^{-21}} = 1.0 \times 10^2 [\text{H}^+]^2$$

$$\begin{aligned} \therefore \log_{10}(K_{sp}/\alpha) &= \log_{10} 1.0 \times 10^2 [\text{H}^+]^2 = \log_{10} 10^2 \times [\text{H}^+]^2 \\ &= 2 + 2\log_{10} [\text{H}^+] = 2 - 2\text{pH} \end{aligned}$$

グラフは「解答」参照。

オ エからは次のように求められる。 $\alpha = [\text{S}^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}}$ であるから、 $[\text{S}^{2-}] = \alpha [\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}}$ となる。鉄の硫化物が沈殿しない条件は

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \leq K_{sp}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]\alpha [\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} \leq K_{sp}$$

$$\therefore [\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} \leq K_{sp}/\alpha$$

$$\therefore \log_{10} [\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} \leq \log_{10}(K_{sp}/\alpha) = 2 - 2\text{pH}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \text{ は } 4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L, } [\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} \text{ は } \frac{2.0 \times 10^{-3}}{\frac{20}{1000}} = 1.0 \times 10^{-1} \text{ [mol/L] より}$$

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]_{\text{total}} = 4.0 \times 10^{-4} \times 1.0 \times 10^{-1} = 4.0 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \log_{10} 4.0 \times 10^{-5} \leq 2 - 2\text{pH}$$

$$\therefore \text{pH} \leq 3.19$$

キ $-\text{SO}_3\text{H} + \text{Na}^+ \longrightarrow -\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}^+$ の反応が起こるので、この水素イオンを水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。

(反応した水素イオン[mol]) = (ナトリウムイオン[mol]) とすると

$$1.0 \times 10^{-2} \times \frac{18.0}{1000} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

実験2で用いた溶液は、実験1で調製した溶液 50 mL のうちの 10 mL である。したがって、1.0 g に含まれていたナトリウムイオンの重量は

$$1.8 \times 10^{-4} \times 5 \times 23.0 = 2.07 \times 10^{-2} \text{ [g]}$$

となる。

5章-2 総合演習(5)

問題

■ 演習

【1】- I

解答

問1 A H₂O B CO₂ C Na₂CO₃ D Na₂O

問2 $1.10 \times 10^{-2} \text{ mol}$, $2.46 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

問3 $3.95 \times 10^{-3} \text{ mol}$

問4 3.74mL

問5 5.99mL

解説

問1 炭酸水素ナトリウムは加熱すると下記のように容易に分解して、水(物質A)、二酸化炭素(気体B)、炭酸ナトリウムを与える。頻出であるから覚えておこう。

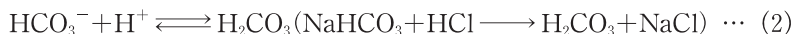
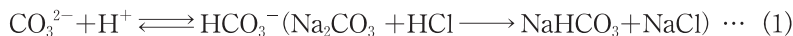


固体Dの生成反応は一般的ではない。覚える必要はなく、問題文から推測しよう。本文では固体CすなわちNa₂CO₃がほとんどを占める固体を加熱すると、気体BすなわちCO₂が放出され、固体Dが生成したとある。素直に書いて下記のような反応になる。



(注) 実際にはこの反応は起こりにくいが、題意に沿って解答した。

問2 問題文の下線部①で反応させた固体の半量を水に溶かした溶液の滴定に関する問題である。下線部②にあるように、この固体中には炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムが含まれる。ここに塩酸を加えたとき、どのような反応が起こるかを考える。起こりうる反応は下記の2つである。



(1)、(2)式とも可逆反応であるが、その平衡は(1)式の方が大きく右に偏っている。すなわちH⁺を受け取りやすい。つまり炭酸ナトリウムが炭酸水素ナトリウムに変化するという反応が優先して起こる。炭酸水素ナトリウムは水溶液中で下記のような平衡にあり、弱塩基性(pH≒8.5)である。



これはフェノールフタレインの変色域(pH=8.0~9.8)にあたる。フェノールフタレインは溶液が塩基性(pH=9.8以上)だと赤色であり、それよりもpHが低い、つまり酸性寄りだと薄い赤~無色である。

本文では2.00mol/Lの塩酸を2.75mL加えたところフェノールフタレインの色が消えたところから、ちょうどこの時点で固体中に含まれていた炭酸ナトリウムがすべて炭酸水素ナト

リウムに変化したと考えられる ((1) 式の反応が完了する)。滴定に使われた固体が全量のうち半分であることを注意すると、下線部①で生成した炭酸ナトリウムの物質量は

$$2.00 \times 2.75 \times 10^{-3} \times 2 = 1.10 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

問 1 から、炭酸ナトリウムと同じ物質量の二酸化炭素が生成することと、標準状態での 1mol の気体の体積が $22.4\text{L} = 22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3$ であることを考えると、下線部①で生成した二酸化炭素の体積は

$$1.10 \times 10^{-2} \times 22.4 \times 10^{-3} = 2.46 \times 10^{-4} \text{ [m}^3\text{]}$$

問 3 問 2 で下線部①の反応で生成した炭酸ナトリウムの物質量が $1.10 \times 10^{-2} \text{mol}$ と求められた。問 1 の反応式から、炭酸ナトリウムに変化した炭酸水素ナトリウムの物質量は $1.10 \times 10^{-2} \times 2 \text{mol}$ である。当初の炭酸水素ナトリウムの質量が 2.18g であると与えられているから、未反応の炭酸水素ナトリウムの物質量は

$$\frac{2.18}{84} - 1.10 \times 10^{-2} \times 2 = 3.952 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

問 4 問 1 で解説したように、フェノールフタレインの色が消えた時点で、炭酸ナトリウムはすべて同物質量の炭酸水素ナトリウムに変化している。もともと未反応の炭酸水素ナトリウムも含まれていることと、滴定には半量が使われていることを考えると、フェノールフタレインの色が消えた時点での炭酸水素ナトリウムの物質量は

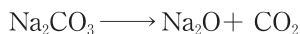
$$(1.10 \times 10^{-2} + 3.95 \times 10^{-3}) \times \frac{1}{2} = 7.475 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

メチルオレンジの変色域の pH は 3.1 ~ 4.4 であるから (それ以下の pH では赤色、それ以上の pH では黄色となる)、塩酸を加えていき炭酸水素ナトリウムがすべて炭酸になったとき、すなわち問 1 の (2) 式がすべて進行しきったとき、変色すると考えられる。それには $7.475 \times 10^{-3} \text{mol}$ の HCl を加えればよいから、加えた 2.00mol/L の塩酸の量を $x \text{ [mL]}$ とすると

$$7.475 \times 10^{-3} = 2.00 \times x \times 10^{-3}$$

$$\therefore x = 3.737 \text{ [mL]}$$

問 5 下線部②の白金皿中から固体の半量を取った残りをさらに加熱すると次の反応が進行すると考えられる。



塩化バリウム水溶液を加えて生じる沈殿は、反応物の元素から、 BaCO_3 であると考えてよい。したがって、塩化バリウム水溶液を用いることで、分解しなかった Na_2CO_3 の量を定量できる。沈殿の生じる反応は以下の通りである。 Ba^{2+} と CO_3^{2-} どちらも 2 価のイオンであり、そのため結合の駆動力であるクーロン力が大きく、水に結合が壊されにくいいため沈殿が生じる。

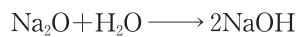


生じた BaCO_3 の物質量は

$$\frac{98.5 \times 10^{-3}}{197} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

であり、これは反応せずに残った炭酸ナトリウムの量に等しい。これ以外はすべて Na_2O に

なつたと考えられ、水と以下のように反応する。



2mol の NaHCO_3 から 1mol の $\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}$ が生じ、2mol の NaOH となるから、中和前に存在する NaOH は、加熱する前の初めの NaHCO_3 の物質質量から分解しなかつた Na_2CO_3 の物質質量の 2 倍を引いたものに等しい。

$$\frac{2.18}{84} \times \frac{1}{2} - 5.00 \times 10^{-4} \times 2 = 1.197 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

中和に必要とする塩酸の体積を y [mL] とすると

$$1.197 \times 10^{-2} = 2.00 \times \frac{y}{1000}$$

$$\therefore y = 5.985 \text{ [mL]}$$

【1】-Ⅱ

解答

問 A ア ; 2 イ ; 6

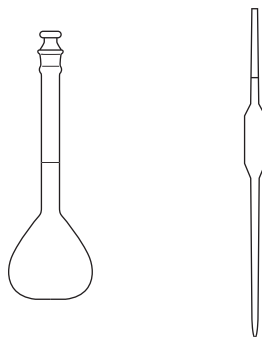
問 B 28%

解説

問 A 実験操作に関する問題である。受験勉強をしていると、化学は机上の学問であるかのように錯覚してしまうかもしれない。しかし、教科書に載っている数々の興味深い科学的事実の多くは、研究者が無数の実験をこなした末に見つけたものである。この問で述べられている実験操作はほんのさわり程度であるが、ぜひ自分で実験をしているような臨場感をもって問題を解いていただけたらと思う。

アは、すでに調製してある 1.00 mol/L の硫酸および 2.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を、それぞれ 0.100 mol/L および 0.200 mol/L までいかに正確に薄めるかという問題である。たとえば正確に 1.00 mol/L の硫酸を 1 mL はかりとって、水を加えて正確に 10 mL にすれば、 0.100 mol/L の硫酸になる。

そのようなことを可能にする器具がメスフラスコ(下図左)とホールピペット(下図右)である。



それぞれの器具について具体的に説明する。

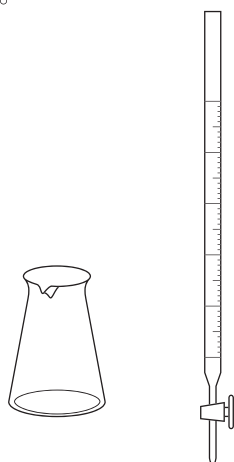
正確に表示された体積の液体をはかりとることができる器具がホールピペットである。ホールピペットはガラスでできたストローのようなものである。そのサイズが非常に正確に作られている。これを使って液体を標線のところまで吸い上げる(吸い上げるための器具もあり、安全ピペッターという)。標線まで吸い上げた液体を容器に出したときにちょうど表示された体積になるようにホールピペットは作られている。

正確に薄めることを可能にする器具がメスフラスコである。標線のところまで液体を加えると、正確に表示された体積になるように作られている。今回の場合、ホールピペットで硫酸(または水酸化ナトリウム水溶液)を、ホールピペットの体積の10倍になるメスフラスコにはかり入れ、純水を標線のところまで加えればよい。したがって、アの正解は2である。

次にイの操作で使われる器具に関して説明する。問Bで説明するが、イではかっているのは濃硫酸の物質質量である。指示薬としてメチルオレンジを用い、 0.200 mol/L の水酸化ナトリウム溶液で中和反応を行うことで濃硫酸の物質質量を決定している。 18.0 mL の水酸化ナ

トリウム水溶液を加えたところで色が消失したとあるように、濃硫酸の物質量を決定するために、加えた水酸化ナトリウム水溶液の体積を正確にはかる必要がある。

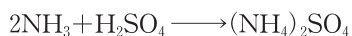
滴下した液体の量を正確にはかるための器具がビュレット(下図右)である。図にあるように目盛りとコックがついた器具である。コックを開いたり閉じたりして少しずつ液体を滴下することができる。滴下した液体の体積は目盛りの変化で読み取ることができる。滴下先の容器であるが、コニカルビーカー(下図左)を用いる。図にあるようにビーカーの口をすぼめた形をしているのがコニカルビーカーである。たとえば今回の場合、中和反応の終点を正確に見極めるために硫酸と滴下した水酸化ナトリウム水溶液をよく反応させる必要がある。そのためには溶液を攪拌しなければならない。つまり滴下のたびに容器を振る必要がある。容器を振る際に口の広いビーカーだと溶液がこぼれやすい。コニカルビーカーのように口が狭いと、こぼれにくく攪拌がしやすい。したがって、イはビュレットとコニカルビーカーがセットになっている6が答となる。



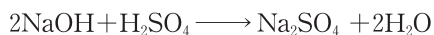
問B まず、タンパク質について簡単に確認しておこう。タンパク質とは20種類の α -アミノ酸が鎖状に結合してできた高分子である。 α -アミノ酸とはアミノ基とカルボキシ基を1分子中にもち、かつその両者が同じ炭素に結合している化合物の総称である。アミノ酸どうしでアミノ基とカルボキシ基との間の脱水反応によりペプチド結合をつくって重合し、タンパク質をつくる。

タンパク質は、アミノ酸からなるので、必ず窒素原子を含む。問題文での食品中には窒素原子を含むのはタンパク質のみとある。さらに、タンパク質中の窒素含有量が16.0質量%と与えられているので、食品中に含まれる窒素原子の量がわかれば、食品中に含まれるタンパク質の量を推定することができる。以下実際に問題をみていこう。

タンパク質を濃硫酸中で加熱すると、タンパク質が分解し、窒素分は NH_3 となる。この NH_3 が硫酸と下記のように反応し硫酸塩となる。



残った硫酸の物質量を、メチルオレンジを指示薬として下式の中和滴定により測る。



もとの硫酸の物質量から残った硫酸の物質量を引けば、アンモニアと反応した硫酸の物質量がわかり、そこから発生したアンモニアの物質量を計算することができる。

まず、アンモニア吸収後の残った硫酸の物質量は、中和に要した 0.200mol/L の NaOH 水溶液が 18.0mL であったことと前式から

$$0.200 \times \frac{18.0}{1000} \times \frac{1}{2} = 1.80 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

もとの硫酸の物質量は

$$0.100 \times \frac{50.0}{1000} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

であることと、硫酸 1 mol に対して 2 mol のアンモニアが反応することから、発生したアンモニアの物質量は

$$(5.00 \times 10^{-3} - 1.80 \times 10^{-3}) \times 2 = 6.40 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

である。つまり 6.40×10^{-3} mol の窒素原子がタンパク質中に含まれていたことになる。タンパク質中の窒素の質量 % が 16.0% と与えられているから、タンパク質全体の質量は

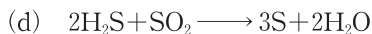
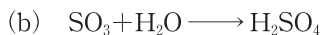
$$14 \times 6.40 \times 10^{-3} \times \frac{100}{16.0} = 0.56 \text{ [g]}$$

2.0 g の食品を用いたので、この食品中のタンパク質の含有率は次のように求められる。

$$\frac{0.56}{2.0} \times 100 = 28 \text{ [%]}$$

【2】**解答**

問1 A 触媒 B 接触法 C チンダル現象 D 凝析



問3 1molの硫黄から1molの硫酸が得られるので

$$\frac{48 \times 10^3}{32} \times 98 \times \frac{100}{98} = 1.5 \times 10^5 \text{ [g]} = 1.5 \times 10^2 \text{ [kg]}$$

(答) $1.5 \times 10^2 \text{ kg}$

問4 二酸化硫黄；+4 三酸化硫黄；+6 硫酸；+6 硫化水素；-2

問5 (オ)

理由；電気泳動の結果より、硫黄のコロイドは陽極へと移動したので、負コロイドであることがわかる。コロイドを凝析させるためには、反対符号をもつイオンで、価数の大きいものを用いればよい。

問6 平衡定数は次のように表される。

$$K = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 9.6 \times 10^{-22} \text{ [mol/L]}^2$$

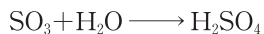
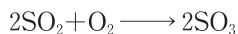
これを変形し、与えられた条件を代入すると

$$[S^{2-}] = \frac{0.10 \times 9.6 \times 10^{-22}}{(1.0 \times 10^{-1})^2} = 9.6 \times 10^{-21} \text{ [mol/L]}$$

(答) $9.6 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$

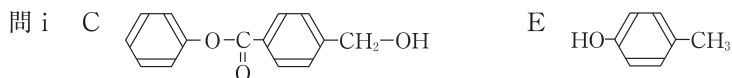
解説

問1 A, B 接触法とよばれる硫酸の工業的製法である。覚えておこう。黄鉄鉱を原料に用いる場合は次で示される。



【3】

解答

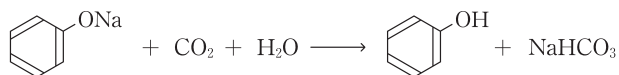


問 ii 2

解説

問 i ①の実験操作では、エーテル層にアルコールが、水層にはカルボン酸の塩とフェノール類の塩が存在することがわかる。したがって②の操作ではアルコールが得られる。

③で二酸化炭素を通じているが、これは弱酸であるフェノールを遊離させる操作である。フェノール類は炭酸よりも弱い酸であるので、フェノールのナトリウム塩は下記のように反応し得る。



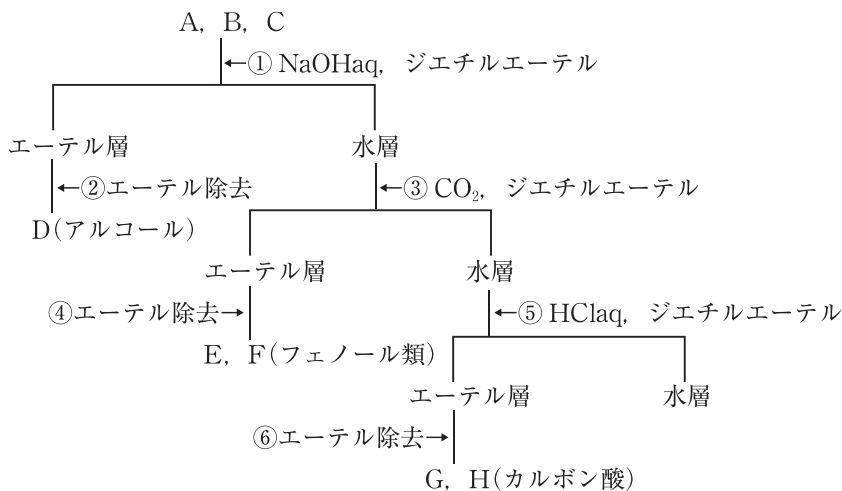
一方、カルボン酸は炭酸よりも強い酸であるので、炭酸とは反応しない。したがって③でエーテル層に存在するのはフェノール類、水層に存在するのはカルボン酸のナトリウム塩であることがわかる。つまり、④ではフェノール類が得られる。

⑤の操作では塩酸を加えている。カルボン酸のナトリウム塩は塩酸と下記のように反応する。



今回問題となっているカルボン酸は、ベンゼン環をもち、炭素数が多いため、相対的に極性が低くなり水に溶けない。このため分液操作によりエーテル層に行く。したがって、⑥の操作ではカルボン酸が得られる。

実験操作①～⑥とアをまとめると次のようになる。



イから、エステル A と B を加水分解するとカルボン酸 G が生じ、エステル C を加水分解するとカルボン酸 H が生じることがわかる。

ウから、エステル A を加水分解するとアルコール D が得られ、エステル B, C を加水分

解するとフェノール類 E, F が得られることがわかる。

エから、カルボン酸 G, H がベンゼンの異なる置換基をもつパラ二置換体であることがわかる (分子式上 G, H がカルボキシ基を2つもつことはない)。

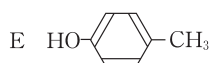
オから、カルボン酸 H がフェノール部位をもたないことがわかる。

カから、E の置換基を酸化してカルボキシ基にすると G になることがわかる。アから E はフェノール類であることがわかっている。フェノール類のヒドロキシ基はもし酸化されたとしてもカルボン酸には変化しない。したがって G の構造は下記ようになる。

また、G の構造が決まると、自動的に D のアルコールの構造も決まる。

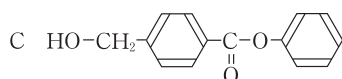


さらに、G の構造から E の構造が下記のように決まる。



ベンゼン環上のメチル基は反応性が高く、強い酸化反応を受けるとカルボキシ基になる。

H はパラ二置換体で、カルボキシ基をもち、また問題文からメチル基をもたないとある。さらに、オからフェノール部位をもたないこともわかっているから、以下のように決まる。H が決まると F の構造も自動的に決まる。H と F の構造が決まれば、C の構造も決まる。



問 ii ここまで問題を解けば、D ~ H にエーテル結合をもつものがひとつもないことがわかるであろう。したがって誤っているものは2である。

3で、水素原子をメチル基置換して不斉炭素原子をもつ化合物になるのは、D と H の2つである。

4で、酸化によりポリエチレンテレフタラートの原料を生成しうるのは、H の1つである。

5で、塩化鉄(III)水溶液で呈色するものは、フェノール性ヒドロキシ基をもつ E, F, G の3つである。

【4】

解答

問1 ア；配位結合 イ； NH_4^+

問2 ブレンステッドの定義では H^+ を受け取るものを塩基とする。(28字)

問3 水素結合

問4 (a), (d)

問5 硝酸アンモニウム $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$

問6 (a)

問7 (1) オ； NH_4^+ カ； OH^- キ； H^+ ク； OH^-

(オとカ, キとクは順不同)

(2) $[\text{NH}_3(\text{水})]$ [mol/L] は $\text{NH}_3(\text{気})$ の分圧に比例し, その比例定数は $K_{\text{H}}[(\text{mol/L})/\text{気圧}]$ であるから

$$[\text{NH}_3(\text{水})] = K_{\text{H}}p \quad \dots\dots\dots \text{①}$$

(Ⅱ)の平衡定数より

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

(Ⅲ)式より, 水のイオン積 $K_{\text{W}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ であり, $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ すなわち $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ であることから

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{W}}}{10^{-\text{pH}}} = K_{\text{W}}10^{\text{pH}} \quad \dots\dots\dots \text{③}$$

①式, ③式を②式に代入すると

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{KK_{\text{H}}p}{K_{\text{W}}10^{\text{pH}}} \quad \dots\dots\dots \text{④}$$

したがって, 水に溶けているアンモニアの全量は

$$[\text{NH}_3(\text{水})] + [\text{NH}_4^+] = K_{\text{H}}p \left(1 + \frac{K}{K_{\text{W}}10^{\text{pH}}} \right)$$

$$(\text{答}) \quad K_{\text{H}}p \left(1 + \frac{K}{K_{\text{W}}10^{\text{pH}}} \right)$$

(3) (b)

(4) 溶液中の電荷のバランスから

$$[\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

これに③式と④式の 10^{pH} を $[\text{H}^+]$ に戻したものを代入すると

$$[\text{H}^+] + \frac{KK_{\text{H}}p[\text{H}^+]}{K_{\text{W}}} = \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]}$$

$$\therefore [\text{H}^+]^2(K_{\text{W}} + KK_{\text{H}}p) = K_{\text{W}}^2$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{W}}}{\sqrt{K_{\text{W}} + KK_{\text{H}}p}}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{K_{\text{W}}}{\sqrt{K_{\text{W}} + KK_{\text{H}}p}} = \frac{1}{2} \log_{10}(K_{\text{W}} + KK_{\text{H}}p) - \log_{10}K_{\text{W}}$$

$$(\text{答}) \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \log_{10}(K_{\text{W}} + KK_{\text{H}}p) - \log_{10}K_{\text{W}}$$

解説

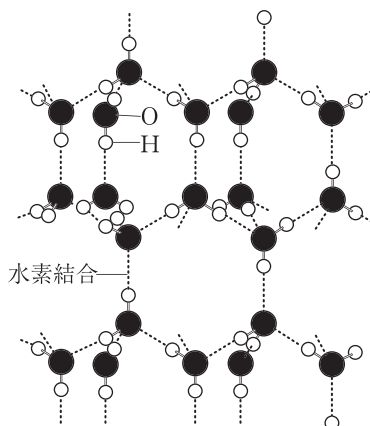
問1 結合に関与しない電子対を非共有電子対という。アンモニアの非共有電子対が水素イオンの空軌道に入り込んで配位結合を形成する。

問2 ブレンステッドの定義では、 H^+ を受け取るものを塩基とする。酸は H^+ を放出するものである。また、アレニウスの定義では、酸は水溶液中で H^+ を放出するもの、塩基は水溶液中で OH^- を生じるものである。あわせて覚えておこう。

問3 電気陰性度の大きいフッ素、酸素、窒素などは水素と結合をつくった際に大きく分極する。このため、フッ化水素、水、アンモニアは分子間で水素結合を形成する。

問4 (a) 同族元素では周期表の下にいくほど、原子核の正電荷と最外殻電子の距離が大きくなるため、電気陰性度は小さくなる。したがって、たとえば、 NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 を比較すると、分子間で水素結合を形成するのは NH_3 のみである。分子間で水素結合を形成すると沸点や融点が異常に高くなる (正)。

(b) 水は水素結合のネットワークにより結晶を形成する。水の構造 (下図) を見れば、かなり隙間が空いていることがわかるであろう。つまり、分子間で水素結合を形成する場合、固体になると密度が低くなる (誤)。



(c) 自由電子とは主に金属中に見られる電子のことで、ひとつの原子核に束縛されることなく、自由に固体中を動き回っている電子のことである。そのような自由電子はアンモニアや水の固体中には存在しない (誤)。

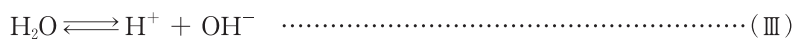
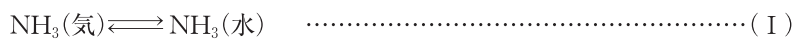
(d) 問3でも述べたように水やアンモニア分子は大きく分極している。だからこそ水素結合を形成する (正)。

問5、問6 硝酸アンモニウムの生成反応は



と書ける。これは問1で文章で示した反応に対イオンとして NO_3^- を加えたにすぎない。すなわち NH_4NO_3 はイオン結合性の化合物である。イオン結晶は硬く、融点・沸点が高いという性質をもつ。蒸気圧とは、ある物質が気体と液体あるいは気体と固体との間の平衡にある場合の気体の圧力のことであるが、イオン結晶は沸点が高い、すなわち気体になりにくいので、蒸気圧が非常に低い。

問7 (1) (I)~(III)の反応を次に示しておく。



(3) (2)で求めた式より、pHが大きくなれば、溶解するアンモニアの量は小さくなることがわかる。

$$[\text{NH}_3(\text{水})] + [\text{NH}_4^+] = K_{\text{H}} b \left(1 + \frac{K}{K_{\text{w}} 10^{\text{pH}}} \right)$$

pHが大きくなるということは $[\text{OH}^-]$ が大きくなるということであるから、これは(II)の平衡が左に偏り、 $\text{NH}_3(\text{水})$ の濃度が増し、このため(I)の平衡が左に偏ることに対応している。