

分析化学試験問題

09M 皇紀 2669年 7月23日(木)

以下の問題1～6を解け。計算問題は、解法に関する自分の基本方針が採点者にはっきり分かるように途中の経過を明示すること。偶然に出た解答は採点の対象にはならない。

- 1) $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液 100 cm^3 に NaOH 溶液 100 cm^3 を加えたところ、 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となった。1) 加えられた NaOH 溶液の濃度を求めよ。2) 反応後の溶液中における $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ 、 $[\text{Na}_2\text{HPO}_4]$ をそれぞれ求めよ。但し、リン酸の解離定数は、 $K_1 = 7.3 \times 10^{-3}$ 、 $K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$ 、 $K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$ とする。
2. 硫酸銅結晶 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10 g を水に溶かし、 500 cm^3 溶液とした。白金電極を用い、この溶液に30分電流を通じた。同じ電流を30分間硝酸銀溶液に通じたところ、 1.307 g の銀を析出した。電解後の硫酸銅溶液中の銅イオンの濃度を $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ で求めよ。また、この電流の強さを求めよ。但し、 Ag 、 Cu の原子量はそれぞれ、 107.9 、 63.54 とし、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の式量を 249.69 とする。
3. $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$ 溶液の比伝導度は、 $\kappa = 1.413 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ で、 AgCl で飽和した場合、 $1.430 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ まで増加する。 K^+ 、 Ag^+ のモルイオン伝導率(Λ_0)は、それぞれ、 0.735×10^2 、 $0.619 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ である。1) この溶液中で、 AgCl の比伝導度 κ は幾らか。2) AgCl の溶解度を計算せよ。3) $[\text{Cl}^-]$ を求めよ。4) AgCl の溶解度積を計算せよ。ただし、本問の KCl 溶液では、 $\Lambda(\text{KCl}) \doteq \Lambda_0(\text{KCl})$ が成立するものとする。
4. $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AcOH}$ 溶液 10 cm^3 を、 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液で中和し、頂度、化学量論的中和点に達したとき、1) 生成する塩の濃度を求めよ。2) 溶液中の、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ は幾らか。酢酸の解離定数は、 $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ とする。3) 中和の指示薬として、解離定数がそれぞれ、 5×10^{-7} 、 2×10^{-8} 、及び、 3.2×10^{-10} のブロムクレゾールパープル、フェノールレッド及びフェノールフタレインを用い、何れの場合も指示薬の20%だけが中和されたとき、即ち、2/10がアルカリ側の色を呈する処を持って中和の終点とした場合、上の3種の中どれが指示薬として最も適しているか。
5. 次の反応を利用し、起電力 1.503 V の電池を組み立て、電池式で示せ。
$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \quad E^\circ = -0.763 \text{ V}$$
$$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \quad E^\circ = +0.337 \text{ V}$$
$$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} \quad E^\circ = +0.799 \text{ V}$$
$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad E^\circ = +0.771 \text{ V}$$

(関数電卓は不使用のこと)
6. 2乗平均速度($\overline{u^2} = 3RT/M$)を用いて、水素分子の 1) モルエネルギーを計算し、2)

定容及び定圧モル比熱を求めよ。ただし、水素分子は理想気体であるとする。

必要に応じて次の数値を用いよ。 $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}$; $\ln 10 = 2.303$;
 $K_w = 10^{-14}$

[1] (1) NaH_2PO_4 溶液に NaOH 溶液を加えると、
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 の反応がおこる

加えた NaOH 溶液の濃度を $x \text{ mol/l}$ とする

また NaH_2PO_4 は $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
 のように解離する

さらに、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{1}{2}(0.5 - x)$, $[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{1}{2}x$ である
溶液が2倍になっているため

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{に以上のことを代入して}$$

$$6.2 \times 10^{-8} = \frac{x \times 1.0 \times 10^{-7}}{0.5 - x}$$

$$\therefore 1.62x = 0.31 \quad x = 0.191 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) (1) を利用して、 $[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.155 \text{ mol/l}$
 $[\text{Na}_2\text{HPO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 0.096 \text{ mol/l}$

[2] $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ の反応がおこるため、流れた電子の
 モル数と析出した銀のモル数は等しく、 $\frac{1.307}{107.9} \text{ mol}$
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
 よって析出する銅は、 $63.54 \times \frac{1.307}{107.9} \times \frac{1}{2} = 0.385 \text{ g}$

また、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 10g 中の銅は $10 \times \frac{63.54}{249.69} = 2.545 \text{ g}$

すなわち、とけたままの銅は $2.545 - 0.385 = 2.16 \text{ g}$

銅イオンの濃度は $2.16 \times \frac{1000}{500} = 4.32 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

[3] (1) イオン独立の法則より、

$$\kappa(\text{AgCl} + \text{KCl}) = \kappa(\text{AgCl}) + \kappa(\text{KCl})$$

$$\therefore \kappa(\text{AgCl}) = \kappa(\text{AgCl} + \text{KCl}) - \kappa(\text{KCl})$$

$$= 1.430 \times 10^{-2} - 1.413 \times 10^{-2} = 0.017 \times 10^{-2}$$

(2) AgCl 溶液は希薄であるから、 $\Lambda(\text{AgCl}) \doteq \Lambda_0(\text{AgCl})$ としてよい

$$\Lambda = \frac{\kappa}{1000C} \text{ 故に } \Lambda(\text{KCl}) = \frac{1.413 \times 10^{-2}}{1000 \times 0.001} = 1.413 \times 10^{-2}$$

$$\Lambda(\text{KCl}) \doteq \Lambda_0(\text{KCl}) = \Lambda_+(\text{K}^+) + \Lambda_-(\text{Cl}^-)$$

$$\therefore \Lambda_-(\text{Cl}^-) = \Lambda(\text{KCl}) - \Lambda_+(\text{K}^+)$$

$$= 1.413 \times 10^{-2} - 0.735 \times 10^{-2} = 0.678 \times 10^{-2}$$

$$\text{すなわち } \Lambda(\text{AgCl}) \doteq \Lambda_0(\text{AgCl}) = \Lambda_+(\text{Ag}^+) + \Lambda_-(\text{Cl}^-) \\ = 0.619 \times 10^{-2} + 0.678 \times 10^{-2} = 1.297 \times 10^{-2}$$

$$\text{以上より } 1.297 \times 10^{-2} = \frac{0.017 \times 10^{-2}}{1000C} \quad C = 1.311 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(3) $[\text{Cl}^-]$ は KCl から与えられた AgCl から与えられたを
合わせて、

$$[\text{Cl}^-] = 0.001 + 1.311 \times 10^{-5} = 1.013 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(4) [\text{Ag}^+] = 1.311 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 故に}$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.328 \times 10^{-8}$$

- [4] (1) 濃度が等しく、共に1価であるから、同量のNaOH溶液を加えればよく、その時 $0.2 \times \frac{10}{1000} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の CH_3COONa が生成する

$$\therefore [\text{CH}_3\text{COONa}] = 2 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{20} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- (2) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$
 の反応により CH_3COONa は解離するので

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (K_a \text{ は酢酸ナトリウムの解離定数})$$

$$= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$\therefore K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ とする、} [\text{CH}_3\text{COOH}] = x$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1 - x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ より、以上を代入して}$$

$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{x^2}{0.1 - x} \approx \frac{x^2}{0.1} \quad (x \ll 0.1)$$

$$x^2 = 57.1 \times 10^{-12} \quad \therefore x = 7.56 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.56 \times 10^{-6}} = 1.32 \times 10^{-9}$$

- (3) 指示薬を有機の弱酸と考えると、HAとあり
 このとき、HAは $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ のように解離する
 $\text{C(H}\alpha\text{)} \quad \alpha \quad \alpha$

ここで、20%が中和されたときを中和の終点とすること
 から、 $\alpha = \frac{2}{10}$ である

$$\text{解離定数を } K_h \text{ とすると、} K_h = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

以上のことを代入して $K_h = \frac{\left(\frac{2}{10}C\right)^2}{\frac{8}{10}C} = \frac{C}{20}$

$\therefore C = 20K_h \quad [H^+] = C\alpha = 4K_h$

つまり、それぞれ別の K_h を代入したとき、(3)の $[H^+]$ に最も近くなるものを選びたい。

[1] アロムクレール10-70Lの場合

$$[H^+] = 4 \times 5 \times 10^{-7} = 2 \times 10^{-6}$$

[2] フェールレッドの場合

$$[H^+] = 4 \times 2 \times 10^{-8} = 8 \times 10^{-8}$$

[3] フェール79レインの場合

$$[H^+] = 4 \times 3.2 \times 10^{-10} = 1.28 \times 10^{-9}$$

よってフェール79レインが最適

[5]

左極では酸化反応がおこる。

そのため、Zn以外では酸化反応が進まない。

2ことから、左極はZn

また価数が同じ方が計算しやすいので、右極にはCuを利用する

ネルンストの式より

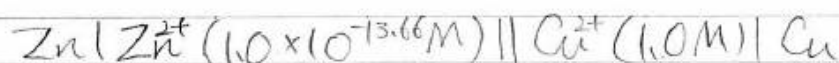
$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

ここで、 $\Delta E = 1.503$, $\Delta E^0 = E_{Zn}^0 + E_{Cu}^0 = 0.337 + 0.763 = 1.1$,
 $n = 2$ なる式を代入すると

$$1.503 = 1.1 - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad \log_{10} \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = -13.66$$

$$\therefore \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{-13.66}$$

よって、以上の濃度比を満たす電池をつくれはよいので、



[6] (1) 1分子の運動エネルギーは $\frac{1}{2}m\bar{u}^2 = \frac{3}{2}RT$
よって全体の運動エネルギーは、 $\frac{1}{2}m\bar{u}^2 \times L = \frac{3}{2}RT$ ($\because mL = M$)

水素は2原子分子であるため、その自由度は2なので、

水素の回転エネルギーは $\frac{1}{2}kT \times 2 = kT$

よって全体の回転エネルギーは $kT \times L = RT$ ($\because k = \frac{R}{L}$)

以上よりモルエネルギーは

$$\frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT = 6193.93 \text{ J}$$

(2) 教科書 P174 ~ P176 参照