

分析化学試験問題

08M 皇紀 2668年 7月18日(金)

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) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AcOH溶液 100 cm^3 にAcONaを加えたところ、 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.01 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となった。加えられたAcONaは何グラムか。2) この溶液に、 $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl を 0.2 cm^3 加えた場合、水素イオン濃度は幾らになるか。ただし、各操作による溶液の体積変化は無視し、酢酸の解離定数は、 1.75×10^{-5} とする。
2. $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AcOHと $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AcONaを混合して、 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.51 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の溶液 100 cm^3 を作るためには、それぞれの溶液が何 cm^3 ずつ必要か。
3. $1/2 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ を単位粒子とする、 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液の比伝導度は、 $\kappa = 2.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ で、 CaSO_4 で飽和した場合、 $7.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ まで増加する。 Na^+ , $1/2 \text{ Ca}^{2+}$ のモルイオン伝導率($\Lambda_\pm$)は、それぞれ、 0.50×10^{-2} , $0.60 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$ である。1) この溶液中で、 CaSO_4 の比伝導度 κ は幾らか。2) CaSO_4 の溶解度を計算せよ。3) $[\text{SO}_4^{2-}]$ を求めよ。4) CaSO_4 の溶解度積を計算せよ。
4. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ アンモニア溶液を、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 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) 溶液中の水素イオン濃度は幾らか。アンモニアの解離定数は、 $K_b = 2 \times 10^{-5}$ 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、 1×10^{-8} 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10%だけが中和されたとき、即ち、1/10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. 次の電池に於いて、左右の極で起こるそれぞれの変化を書き、次に電池全体での反応を記せ。
 - 1) $\text{Pt} | \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} || \text{I}^- | \text{I}_2(\text{s}), \text{Pt}$
 - 2) $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+(a=1) || \text{OH}^-(a=1) | \text{O}_2, \text{Pt}$
6. 1) 二乗平均速度は次式で与えられる。 $\bar{u}^2 = 3RT/M$ 。単原子の理想気体分子、IGAQ 08の、 25°C における根二乗平均速度を計算し、モル当たりのエネルギーをジュール単位で計算せよ。2) 定圧下で測定した反応熱が状態量として計算できることを熱力学第一法則を用いて説明せよ。ただし、IGAQ 08の分子量は、40; $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $1.99 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ or $0.082 \text{ l atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

□ (1) CH_3COONa を $x \text{ mol}$ 加えたとき

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq 10x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \doteq 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ と近似できるから}$$

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{10x \times 5.01 \times 10^{-6}}{1}$$

$$\therefore x = 0.349 \text{ mol}$$

$$\text{加えた AcONa の重さは } 82 \times 0.349 = 28.6 \text{ g}$$

(2) $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の HCl を溶液にとかすと、

強酸による弱酸遊離により、



の反応が起きることから、

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{(3.493 - 2 \times 10^{-2}) [\text{H}^+]}{1 + 2 \times 10^{-2}}$$

$$\therefore [\text{H}^+] \doteq 5.14 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

② AcOH は $x \text{ cm}^3$ とする、 AcONa は $(100-x) \text{ cm}^3$

$$[\text{AcOH}] \doteq 0.2 \times \frac{x}{100} \quad [\text{AcONa}] \doteq 0.2 \times \frac{100-x}{100}$$

と近似することから、

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5} = \frac{0.2 \times \frac{x}{100} \times 2.51 \times 10^{-5}}{0.2 \times \frac{100-x}{100}}$$

$$\therefore 1.75 \times 10^{-5} = 4.26 \times 10^{-5} x$$

$$\therefore x = 41$$

よって、 AcOH 41 cm^3 、 AcONa 59 cm^3

[3] (1) イオン独立移動の法則より、
溶液は並列抵抗として扱える

並列抵抗において $K_{\text{全体}} = K_{\text{CaSO}_4(\text{飽和})} + K_{\text{Na}_2\text{SO}_4(0.02 \text{ mol/l})}$

$$\text{よって、} 7.0 \times 10^{-2} = K_{\text{CaSO}_4(\text{飽和})} + 2.6 \times 10^{-2}$$

$$\therefore K_{\text{CaSO}_4(\text{飽和})} = 4.4 \times 10^{-2} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

(2) 溶液は十分希薄であるから、

モル伝導率 $\Lambda = \Lambda_0$ (極限モル伝導率) として扱える

よって、イオン独立移動の法則により、

$$\Lambda_0\left(\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\right) = \Lambda_+(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) + \Lambda_-(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) \dots \textcircled{1}$$

$$\Lambda_0\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) = \Lambda_+(\text{Na}^+) + \Lambda_-(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) \dots \textcircled{2}$$

$$\Lambda_0\left(\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\right) = x, \quad \Lambda_-(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}) = y \text{ とおく}$$

$$\text{上の式に、} \Lambda_0\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4\right) = \frac{K}{1000 \times 0.002} = \frac{2.6 \times 10^{-2}}{1000 \times 0.002} \text{ 代入}$$

また、問題文中より、 $\Lambda_+(\text{Na}^+)$, $\Lambda_+(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$ を代入して

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ より、} a = 1.4 \times 10^{-2}, \quad b = 0.8 \times 10^{-2}$$

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\right) = \frac{K_{\text{CaSO}_4(\text{飽和})}}{1000C} = \frac{4.4 \times 10^{-2}}{1000C} \text{ より}$$

(ここで C は $\frac{1}{2}\text{CaSO}_4$ を単位粒子とした CaSO_4 のモル濃度)

$$1.4 \times 10^{-2} = \frac{1.4 \times 10^{-2}}{1000} \quad \therefore C = 3.143 \times 10^{-3} [\text{mol/l}]$$

これは $\frac{1}{2} \text{CaSO}_4$ を単位粒子としてとるモル濃度であるから、
 CaSO_4 を単位粒子にしておくと、

$$3.143 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} = 1.571 \times 10^{-3} [\text{mol/l}]$$

$$\text{おと溶解度は } 136 \times 1.571 \times 10^{-3} \times \frac{1}{10} = 2.14 \times 10^{-2}$$

(3) この溶液 1 l 中には、 $\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4$ を単位粒子とする

Na_2SO_4 が 0.002 mol , つまり Na_2SO_4 が 0.001 mol 、

また CaSO_4 が $1.571 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 入っているから、

$$\text{SO}_4^{2-} \text{ は } 1 \text{ l 中に } 0.001 + 1.571 \times 10^{-3} = 2.571 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{入っている。よって } [\text{SO}_4^{2-}] = 2.571 \times 10^{-3} [\text{mol/l}]$$

$$(4) [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaSO}_4] = 1.571 \times 10^{-3}$$

(3) を利用して

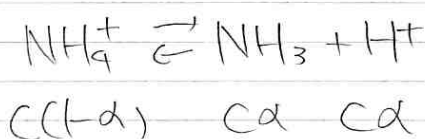
$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] &= 1.571 \times 10^{-3} \times 2.571 \times 10^{-3} \\ &= 4.041 \times 10^{-6} [\text{mol}^2/\text{l}^2] \end{aligned}$$

(4) (1) 1Lのアニリン溶液を中和するには、
 1LのHClが"必要であるが"、このとき生じる
 NH_4Cl は0.2 molであり、その濃度は $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$(2) K_a = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = 2 \times 10^{-5}$$

$$K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-14}$$

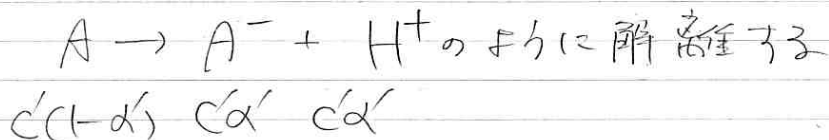
NH_4^+ の解離定数を K_c 、濃度を C 、電離定数を α とすると



$$\therefore K_c = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \approx C\alpha^2$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{CK_c} = \sqrt{5 \times 10^{-11}} = 5\sqrt{2} \times 10^{-6} \approx 7.07 \times 10^{-6}$$

(3) 指示薬を有機の弱酸と考えると



$$\text{解離定数を } K_A \text{ とすると } K_A = \frac{C\alpha'^2}{1-\alpha'}$$

指示薬の $\frac{1}{10}$ が中和されていることから

$$\alpha' = \frac{1}{10} \text{ であるから、 } K_A = \frac{C}{90}$$

$$[H^+] = C\alpha' = 90\alpha'K_A = 9K_A$$

7"ロムクレイ"-ル11⁰-7⁰ル

$$[H^+] = 9 \times 5 \times 10^{-7} = 4.5 \times 10^{-6}$$

7²1-ルレット"

$$[H^+] = 9 \times 2 \times 10^{-8} = 1.8 \times 10^{-7}$$

7²1-ル77レイン

$$[H^+] = 9 \times 1 \times 10^{-8} = 1 \times 10^{-8}$$

よ、2(2)の答えに最も近い7"ロムクレイ"-ル11⁰-7⁰ル
が適している



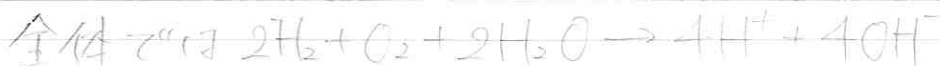
∴ 反応がおこることから



※ 左極で酸化、
右極で還元が
おこる



∴ 反応がおこることから



[6] (1) $\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M_0}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 298}{\frac{40}{1000}}} = 4.31 \times 10^2 [\text{m/s}]$

モルあたりのエネルギーは

$\frac{1}{2} M_0 \bar{u}^2 = \frac{3}{2} RT = 3716.4 \text{ J}$

[J] = [kg · m²/s²] であるから、
[kg/mol] に直す

(2) 熱力学第一法則は、 $dU + PdV = d'Q \dots \textcircled{1}$

エンタルピー $H = U + PV$ を考えると、

$dH = dU + Udp + PdV$ 、 $\textcircled{1}$ を代入すると

$d'Q = dH - Udp$ であるが、定圧であるから $dp = 0$

∴ $d'Q = dH$ となり、 U, P, V が状態量であるため

H も状態量であり、 $Q = \int_1^2 dH = H_2 - H_1$ と反応熱、

を状態量として計算できる