

分析化学試験問題

10M 皇紀 2670年 7月28日(水)

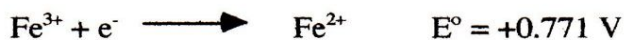
以下の問題1～6を解け。計算問題は、解法に関する自分の基本方針が採点者にはっきり分かるように途中の経過を明示すること。偶然に出た解答は採点の対象にはならない。

1. 塩化銀の飽和水溶液の比伝導度、溶液をつくるのに用いた水の比伝導度はそれぞれ、 3.18×10^{-4} , $1.35 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ であった。塩化銀の純水に対する溶解度及び溶解度積を求めよ。また、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl溶液に対するAgClの溶解度を求めよ。但し、 $\Lambda_{\infty}(\text{Ag}^+) = 61.9 \times 10^{-4}$, $\Lambda_{\infty}(\text{Cl}^-) = 76.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ とする。
2. 塩化銅(II)結晶 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.08 gを水に溶かし、 100 cm^3 溶液とした。白金電極を用い、この溶液に3分間電流を通じた。同じ電流を3分間銀電量計に通じたところ、0.65gの銀を析出した。電解後の塩化銅(II)溶液中の銅イオンの濃度を $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ で求めよ。また、この電流の強さ及び陽極付近から発生する塩素の体積(25°C , 1気圧)を求めよ。但し、Ag、Cuの原子量はそれぞれ、107.9、63.54とし、 CuCl_2 の式量を134.54とする。
3. $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のアンモニア水 100 cm^3 中に、 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HClを 100 cm^3 加えた。1) この溶液の水酸化物イオン濃度を求めよ。2) この溶液の $[\text{H}_3\text{O}^+]$ を求めよ。この溶液中に、3) 0.001 mol の塩酸を加えた場合、及び、4) 0.001 mol の水酸化物イオンを加えるとき、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ はどうなるか計算せよ。
ただし、アンモニアの解離定数は、 $K_b = 1.80 \times 10^{-5}$ である。
4. $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{PhNH}_3^+\text{Cl}^-$ 水溶液の水素イオン濃度は、 $2.74 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。アニリン塩酸塩のこの濃度における加水分解度及びアニリンの解離平衡定数を求めよ。また、 $\text{PhNH}_3^+\text{Cl}^-$ の濃度を4倍にした場合、水素イオン濃度及び電離度は何倍になるか。

5. 1) 次の反応を利用して電池を組み立て、電池記号で表示せよ。



- 2) 電池反応が平衡に達し、電池の起電力が0になる時、この電池反応の平衡定数を求め、この反応の可逆不可逆を論ぜよ。必要に応じ、下の値を用いよ。



6. 気体の酸素16gを1気圧の下で加熱した処、300Kから350Kまで温度が上昇した。酸素が理想気体であるとして、次の過程 a), b)で系が行った仕事、吸収した熱、内部エネルギー変化、エンタルピー変化を求めよ。ただし、定圧モル比熱は、 $C_{p,m} = 25.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。a) 定圧過程。b) 定容過程。

必要に応じて次の数値を用いよ。 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ or $0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}$;

$\ln 10 = 2.303$; $K_w = 10^{-14}$

10M. 平成22年度 前期 分析化学試験問題

1. この塩化銀溶液の比伝導度 κ は

$$\begin{aligned}\kappa &= 3.18 \times 10^{-4} - 1.35 \times 10^{-4} \\ &= 1.83 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}\end{aligned}$$

塩化銀水溶液において、溶液に
解けている塩化銀の濃度 $C [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ は限り
なく 0 に近い値をとるので、モル伝導率
 $\Lambda \doteq \Lambda_0$ と近似できる。

$$\begin{cases} \Lambda = \frac{\kappa}{1000C} \\ \Lambda_0 = \Lambda^+(\text{Ag}^+) + \Lambda^-(\text{Cl}^-) \quad (\text{イオン独立の法則}) \end{cases}$$

$$\therefore \frac{\kappa}{1000C} = \Lambda^+(\text{Ag}^+) + \Lambda^-(\text{Cl}^-)$$

$$\begin{aligned}C &= \frac{\kappa}{1000(\Lambda^+(\text{Ag}^+) + \Lambda^-(\text{Cl}^-))} \\ &= \frac{1.83 \times 10^{-4}}{1000 \times (61.9 \times 10^{-4} + 76.3 \times 10^{-4})} \\ &\doteq 1.3 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

溶解度積 K_{sp} は

$$K_{sp} = C^2 \doteq 1.7 \times 10^{-10} [(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2]$$

$0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液には Cl^- が充分存在
しているので AgCl はほとんど溶解しない。

$$[\text{Cl}^-] \doteq 0.001$$

$$\therefore K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

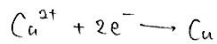
$$\therefore C' = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{0.001} = 1.7 \times 10^{-7} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

2.

Ag⁺ 0.65g 析出することから

流れた電子は

$$\frac{0.65}{107.9} [\text{mol}]$$

よって電解において減りうる Cu²⁺ は

$$\frac{0.65}{107.9} \times \frac{1}{2} \times 63.54 [\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

なので電解後の銅イオン濃度は

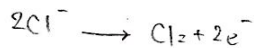
$$1.08 \times \frac{63.54}{134.54} - \frac{0.65}{107.9} \times \frac{1}{2} \times 63.54$$

$$\div 0.32 [\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

電流の強さ I は

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{\frac{0.65}{107.9} \times 96485}{3 \times 60}$$

$$\div 3.2 [\text{A}]$$

よって生じた Cl₂ は

$$\frac{0.65}{107.9} \times \frac{1}{2} [\text{mol}]$$

気体の状態方程式より

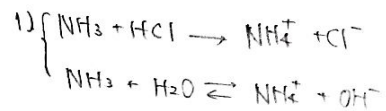
$$pV = nRT$$

$$\Leftrightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$= \frac{\frac{0.65}{107.9} \times \frac{1}{2} \times 0.082 \times 298}{1}$$

$$\div 0.073 [\text{dm}^{-3}]$$

3.

HCl を加えた直後の NH₃, NH₄⁺ はそれぞれ

24

$$0.5 \times \frac{100}{200} - 0.25 \times \frac{100}{200} = 0.125 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

$$0.25 \times \frac{100}{200} = 0.125 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

この状態で十分 NH₄⁺ が存在するのでNH₃ はほとんど解離しないため

$$[\text{NH}_3] = 0.125 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

$$[\text{NH}_4^{+}] = 0.125 [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^{+}][\text{OH}^{-}]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\therefore [\text{OH}^{-}] = \frac{K_b [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^{+}]}$$

$$= \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.125}{0.125}$$

$$\div 1.8 \times 10^{-5} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

$$(2) [\text{H}^{+}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \div 5.6 \times 10^{-10} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

(3)

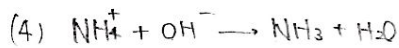
(1) と同様考える

$$[\text{NH}_3] \div 0.125 - 0.001 \times \frac{1000}{200} = 0.120$$

$$[\text{NH}_4^{+}] \div 0.125 + 0.001 \times \frac{1000}{200} = 0.130$$

$$[\text{OH}^{-}] = \frac{1.8 \times 10^{-5} \times 0.120}{0.130} = 1.66 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [\text{H}^{+}] = \frac{K_w}{[\text{OH}^{-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.66 \times 10^{-5}} = 6.0 \times 10^{-10} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$



(1) と同様に考える。

$$[\text{NH}_3] = 0.125 + 0.001 \times \frac{1000}{200}$$

$$= 0.130$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.125 - 0.001 \times \frac{1000}{200}$$

$$= 0.120$$

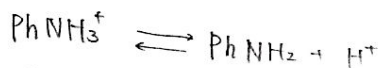
$$\therefore [\text{OH}^-] = \frac{K_b \times [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{1.80 \times 10^{-5} \times 0.13}{0.12}$$

$$= 1.95 \times 10^{-5}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.95 \times 10^{-5}}$$

$$= 5.1 \times 10^{-10} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

4.



濃度 $C = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 加水分解度 h とある。

$$[\text{H}^+] = Ch$$

$$h = \frac{[\text{H}^+]}{C} = \frac{2.74 \times 10^{-3}}{0.3} = 9.13 \times 10^{-3}$$

$$K_h = \frac{[\text{PhNH}_2][\text{H}^+]}{[\text{PhNH}_3^+]} = \frac{C^2 h^2}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h} = Ch^2$$

($h \ll 1$ かつ $1-h \approx 1$)



$$K_b = \frac{[\text{PhNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{PhNH}_2]}$$

$$= \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{\frac{[\text{PhNH}_2][\text{H}^+]}{[\text{PhNH}_3^+]}}$$

$$= \frac{K_w}{K_h}$$

$$= \frac{K_w}{Ch^2}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.3 \times (9.13 \times 10^{-3})^2}$$

$$\approx 4.0 \times 10^{-10} [\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$$

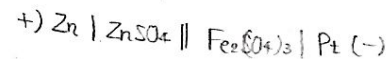
$$C' = \frac{1}{4}C \text{ かつ}$$

$$h' = \sqrt{\frac{K_h}{C'}} = 2 \sqrt{\frac{K_h}{C}} = 2h$$

$$[\text{H}^+]' = C'h' = \frac{1}{2}Ch = \frac{1}{2}[\text{H}^+]$$

$\therefore$ 水素イオン濃度 $\frac{1}{2}$ 倍。
加水分解度 2 倍

5. (1)



$$\begin{aligned} (2) \Delta E^0 &= E_{\text{Fe}^{3+}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 \\ &= 0.771 - (-0.763) \\ &= 1.534 \end{aligned}$$

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$\Delta E = 0$ のとき、反応は平衡状態にある。

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Zn}][\text{Fe}^{3+}]^2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = K$$

よって

$$0 = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$K = e^{\frac{nF \Delta E^0}{RT}}$$

$$= e^{\frac{2 \times 96485}{8.314 \times 298} \times 1.534} \quad (T = 298 \text{ K})$$

$$= 7.7 \times 10^5$$

よって K の値は限りなく

大きいので、この反応は不可逆的

反応である。

6.

a).

$$W = P \Delta V$$

気体の状態方程式より

$$P \Delta V = n R \Delta T \text{ なること}$$

$$W = n R \Delta T$$

$$= \frac{16}{32} \times 8.314 \times (350 - 300)$$

$$= 208 \text{ [J]}$$

$$\Delta U = n C_{p,m} \Delta T$$

$$= \frac{16}{32} \times 25.72 \times (350 - 300)$$

$$= 643 \text{ [J]}$$

$$\Delta Q = W + \Delta U = 851 \text{ [J]}$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V + V \Delta P$$

$$= \Delta U + P \Delta V (\because \Delta P = 0)$$

$$= \Delta U + W$$

$$= 643 \text{ [J]}$$

(b)

$$W = 0 \text{ [J]}$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \text{ より}$$

$$C_{v,m} = C_{p,m} - R$$

$$= 17.4 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

$$\therefore \Delta U = n C_{v,m} \Delta T$$

$$= \frac{16}{32} \times 17.4 \times (350 - 300)$$

$$= 435 \text{ [J]}$$

$$\Delta Q = W + \Delta U = 435 \text{ [J]}$$

$$\Delta H = \Delta U + V \Delta P (\because \Delta V = 0)$$

気体の状態方程式より

$$P \Delta V = n R \Delta T \text{ なること}$$

$$\Delta H = \Delta U + n R \Delta T$$

$$= 435 + \frac{16}{32} \times 8.314 \times (350 - 300)$$

$$= 643 \text{ [J]}$$

12.9

1/20