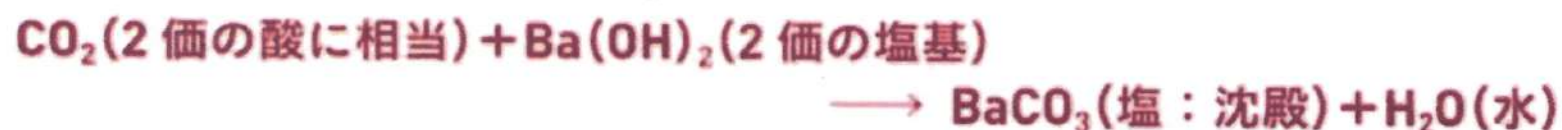


【CO₂(気体)の定量】

STEP 1 情報の整理

〈前半における操作(以下, 操作②)〉

まず, 未知量($x(\text{mol})$)の二酸化炭素を, 0.0050 mol/L の水酸化バリウム水溶液 200 mL に吸収させる。



$$\text{塩基}(\text{Ba}(\text{OH})_2: 2 \text{ 価}) \Rightarrow 0.0050 \times \frac{200}{1000} = 1.0 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

$$\text{酸}(\text{CO}_2: 2 \text{ 価に相当}) \Rightarrow x(\text{mol})$$

〈後半における滴定操作(以下, 滴定①)〉

一部の水酸化バリウムが反応せずに残っているので, 操作②後の溶液 200 mL(上記の反応による溶液の体積変化は無視する!)から上澄み液 20 mL を取り(BaCO₃ 沈殿を取り除いたことにも相当する!), 0.010 mol/L の塩酸 15 mL で滴定した。



操作②の操作後の溶液 200 mL 中の 20 mL に対して, 0.010 mol/L の HCl aq 15 mL を滴定に用いたので, その 20 mL に対しては,

$$\text{酸}(\text{HCl}: 1 \text{ 価}) \Rightarrow 0.010 \times \frac{15}{1000} = 1.5 \times 10^{-4}(\text{mol})$$

だが, 操作②の操作後の溶液 200 mL に対しては,

$$\text{酸}(\text{HCl}: 1 \text{ 価}) \Rightarrow 1.5 \times 10^{-4} \times \frac{200}{20} = 1.5 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

$$\text{酸の価数} \times \text{その物質質量}(\text{mol}) = \text{塩基の価数} \times \text{その物質質量}(\text{mol})$$

〈操作②と滴定①とを合わせて〉

操作②の操作後の溶液 200 mL に対して

$$2(\text{価}) \times x(\text{mol}) + 1(\text{価}) \times 1.5 \times 10^{-3}(\text{mol}) = 2(\text{価}) \times 1.0 \times 10^{-3}(\text{mol})$$



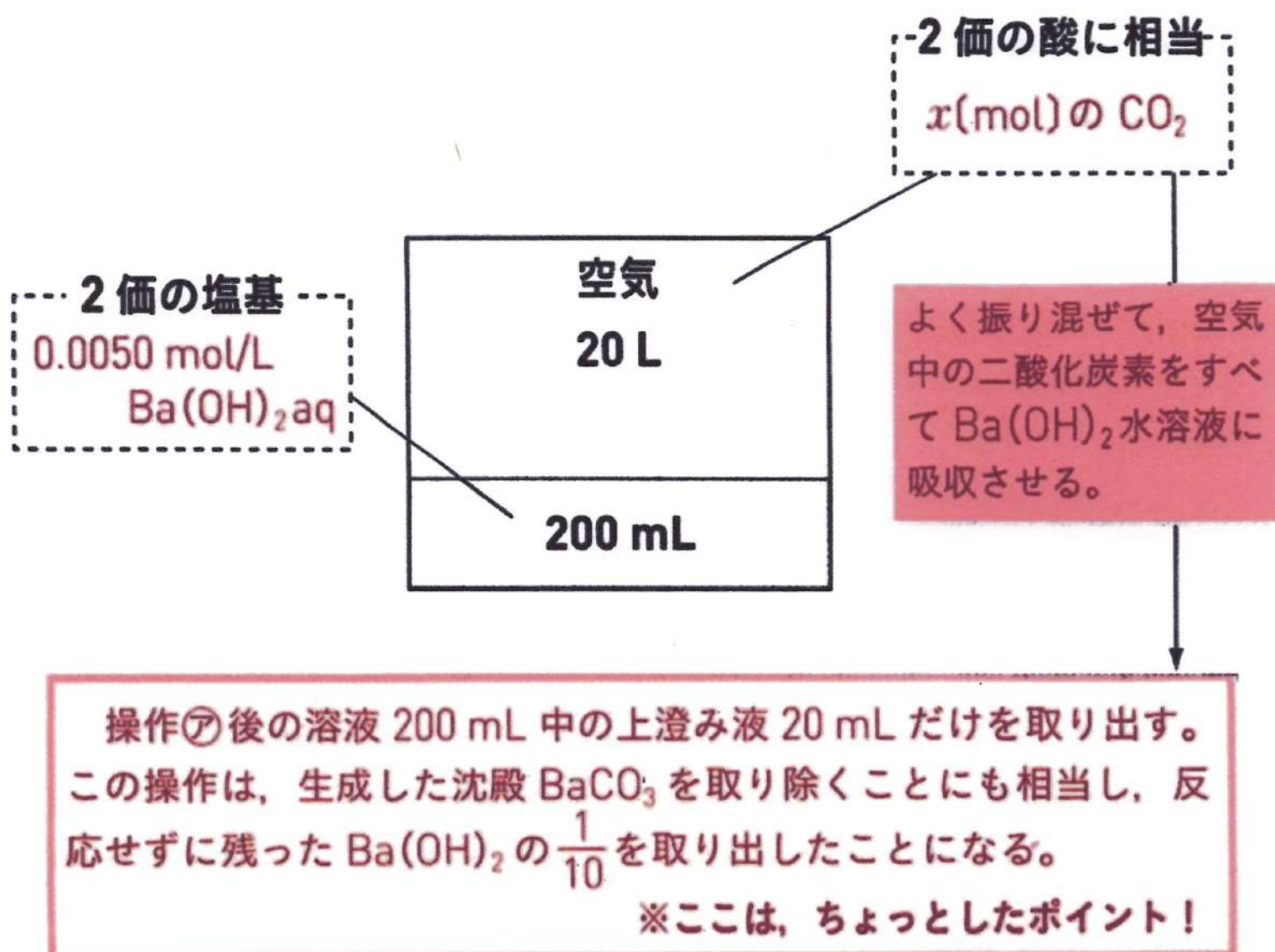
この等式を解くと, $x = 2.5 \times 10^{-4}(\text{mol})$ が求められる。

STEP 3 計算の結果を, 要求されている解答の形式に整える。

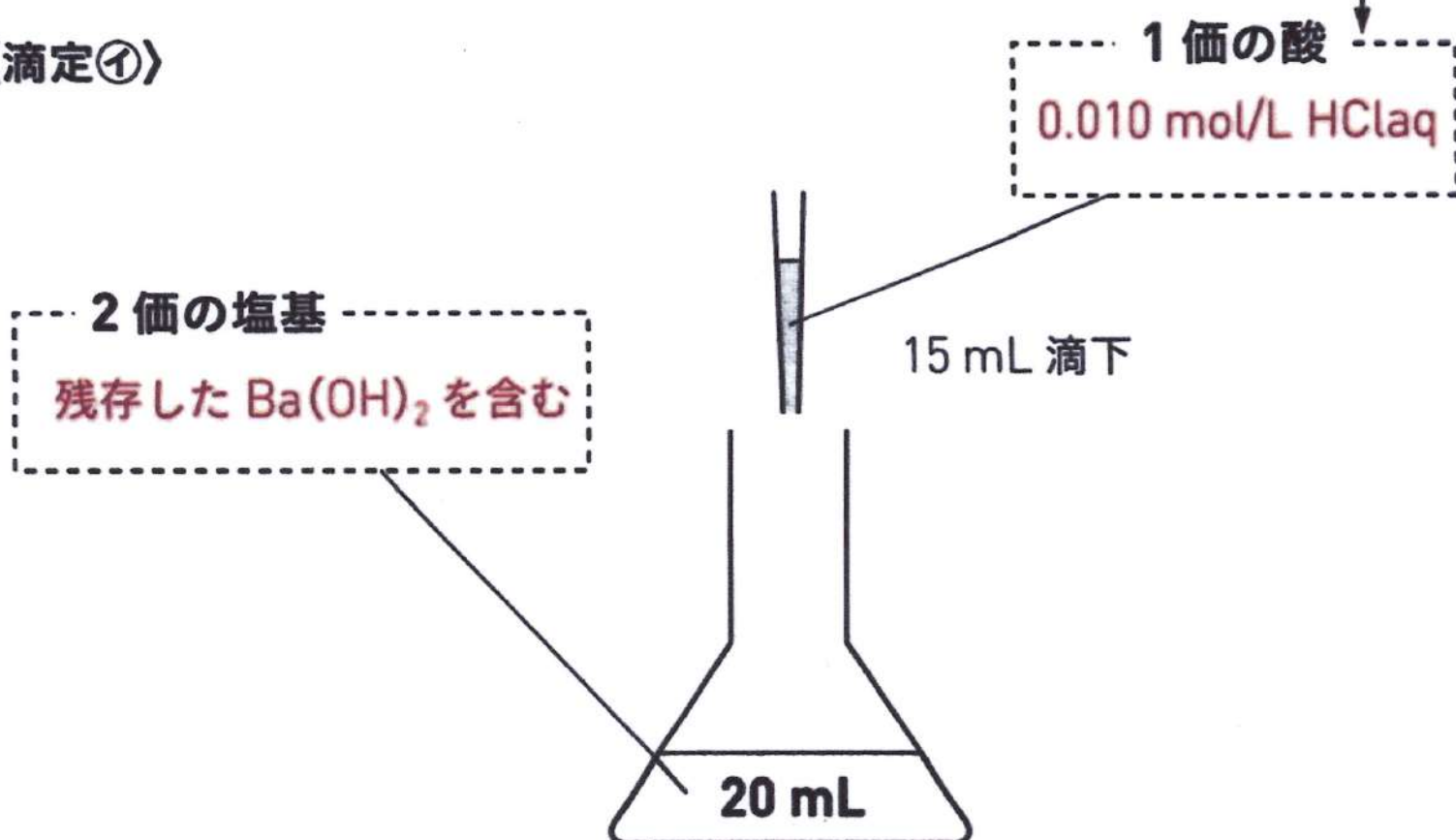
$$\text{CO}_2 \text{ の体積(標準状態)} = 22.4 \times 10^3 \times 2.5 \times 10^{-4} = 5.6(\text{mL})$$

解答 5.6 mL

〈操作⑦〉



〈滴定①〉



塩基の価数 × 物質質量 →

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ の $\text{OH}^- (\text{mol})$

↑ ↓ 等しい！

酸の価数 × 物質質量 →

CO_2 の $\text{H}^+ (\text{mol})$ | 200 mL に加えた HCl の $\text{H}^+ (\text{mol})$

【I Na_2CO_3 水溶液の滴定】

STEP 1 情報の整理

〈フェノールフタレインが変色するまで(以下, 滴定②)〉

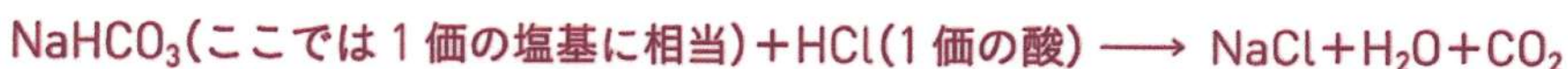
まず, $a(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムを含む水溶液に, $b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_1(\text{mL})$ 加える。



すると, $a(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムが生成する。

〈滴定②終了後, メチルオレンジが変色するまで(以下, 滴定①)〉

$a(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液に, $b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_2(\text{mL})$ 加える。



STEP 2 式への代入

塩基の価数 $\times$ その物質質量(mol) = 酸の価数 $\times$ その物質質量(mol)

〈滴定②〉

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1(\text{価}) \times a(\text{mol}) & = 1(\text{価}) \times bV_1 \times 10^{-3}(\text{mol}) \\ \hline \left[\begin{array}{c} \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{が受け取る } \text{H}^+ \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} \text{HCl} \\ \text{が放出する } \text{H}^+ \end{array} \right] \\ \hline \end{array} \quad \text{よって, } a = bV_1 \times 10^{-3} \quad \dots\dots ①$$

という等式が得られる。

〈滴定①〉

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1(\text{価}) \times a(\text{mol}) & = 1(\text{価}) \times bV_2 \times 10^{-3}(\text{mol}) \\ \hline \left[\begin{array}{c} \text{NaHCO}_3 \\ \text{が受け取る } \text{H}^+ \end{array} \right] & \left[\begin{array}{c} \text{HCl} \\ \text{が放出する } \text{H}^+ \end{array} \right] \\ \hline \end{array} \quad \text{よって, } a = bV_2 \times 10^{-3} \quad \dots\dots ②$$

①式と②式を対比すれば明らかに, $V_1 = V_2$ である。

問1 $V_1 = V_2$

問2 $a = bV_1 \times 10^{-3}$

問3 $a = bV_2 \times 10^{-3}$

【Ⅱ NaOH、Na₂CO₃混合水溶液の滴定】

STEP 1 情報の整理

〈フェノールフタレインが変色するまで(以下、滴定②)〉

まず、10 mL 中に $x(\text{mol})$ の水酸化ナトリウムと、 $y(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムとを含む水溶液に、0.10 mol/L の塩酸を 9.0 mL 加える。



すると、 $y(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムが生成する。

〈滴定②終了後、メチルオレンジが変色するまで(以下、滴定①)〉

$y(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液に、0.10 mol/L の塩酸を 4.0 mL 加える。



STEP 2 式への代入

塩基の価数 × その物質質量(mol) = 酸の価数 × その物質質量(mol)

〈滴定②〉

$$\underbrace{1(\text{価}) \times x(\text{mol})}_{\text{NaOH}} + \underbrace{1(\text{価}) \times y(\text{mol})}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \underbrace{1(\text{価}) \times 9.0 \times 10^{-4}(\text{mol})}_{\text{HCl}} \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

〈滴定①〉

$$\underbrace{1(\text{価}) \times y(\text{mol})}_{\text{NaHCO}_3} = \underbrace{1(\text{価}) \times 4.0 \times 10^{-4}(\text{mol})}_{\text{HCl}} \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

①式と②式を連立させて解けば、

$$x = 5.0 \times 10^{-4}(\text{mol}), \quad y = 4.0 \times 10^{-4}(\text{mol})$$

STEP 3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

$$\text{NaOH}(\text{式量: } 40) \text{ の質量} = 40 \times 10^3 \times 5.0 \times 10^{-4} = 20.0(\text{mg})$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{式量: } 106) \text{ の質量} = 106 \times 10^3 \times 4.0 \times 10^{-4} = 42.4(\text{mg})$$

問 1 20 mg

問 2 42 mg

【Ⅲ Na_2CO_3 、 NaHCO_3 混合水溶液の滴定】

STEP 1 情報の整理

〈フェノールフタレインが変色するまで(以下、滴定②)〉

まず、 $c(\text{mol/L}) \times 1 \text{ L} = c(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムを含む水溶液に、 $b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_1(\text{mL})$ 加える。

Na_2CO_3 (ここでは1価の塩基に相当) + HCl (1価の酸) $\longrightarrow$ $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$
すると、 $c(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムが生成する。

〈滴定②終了後、メチルオレンジが変色するまで(以下、滴定①)〉

最初から存在した $d(\text{mol/L}) \times 1 \text{ L} = d(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウムと、滴定②で生成した $c(\text{mol})$ の炭酸水素ナトリウム(合計： $c + d(\text{mol})$)を含む水溶液に、 $b(\text{mol/L})$ の塩酸を $V_2(\text{mL})$ 加える。

NaHCO_3 (1価の塩基) + HCl (1価の酸) $\longrightarrow$ $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

STEP 2 式への代入

塩基の価数 $\times$ その物質量(mol) = 酸の価数 $\times$ その物質量(mol)

〈滴定②〉

$$\underbrace{1(\text{価}) \times c(\text{mol})}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \underbrace{1(\text{価}) \times bV_1 \times 10^{-3}(\text{mol})}_{\text{HCl}} \quad \dots\dots ①$$

〈滴定①〉

$$\underbrace{1(\text{価}) \times (c + d)(\text{mol})}_{\text{NaHCO}_3} = \underbrace{1(\text{価}) \times bV_2 \times 10^{-3}(\text{mol})}_{\text{HCl}} \quad \dots\dots ②$$

①式と②式を連立させて解くと、

$$c = bV_1 \times 10^{-3} \quad d = b(V_2 - V_1) \times 10^{-3}$$

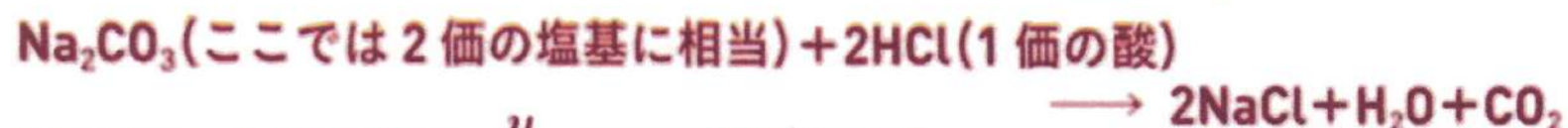
$$\text{問 1 } c = bV_1 \times 10^{-3} \quad \text{問 2 } d = b(V_2 - V_1) \times 10^{-3}$$

【NaOH中の不純物の定量】

STEP 1 情報の整理

〈操作 2 について〉

まず、10.0 mL 中に $a(\text{mol})$ の水酸化ナトリウムと、 $b(\text{mol})$ の炭酸ナトリウムとを含む水溶液に、0.100 mol/L の塩酸を $y(\text{mL})$ 加えたところ、次の 2 つの反応が起こってメチルオレンジの色が変化した。



$$\text{酸}(\text{HCl}) \Rightarrow 0.100 \times \frac{y}{1000} = y \times 10^{-4}(\text{mol})$$

$$\text{塩基}(\text{NaOH : 1 価}) \Rightarrow a(\text{mol})$$

$$\text{塩基}(\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{ここでは 2 価}) \Rightarrow b(\text{mol})$$

〈操作 3 について〉

過剰量の塩化バリウム水溶液を加えた結果、炭酸ナトリウムは次の反応によって除去されてしまう。



すなわち、 $a(\text{mol})$ の水酸化ナトリウムを含んでいた溶液に、0.100 mol/L の塩酸を $z(\text{mL})$ 加えたところ、次の反応だけが起こってフェノールフタレインの色が変化した。



$$\text{酸}(\text{HCl}) \Rightarrow 0.100 \times \frac{z}{1000} = z \times 10^{-4}(\text{mol})$$

$$\text{塩基}(\text{NaOH : 1 価}) \Rightarrow a(\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

$$\text{塩基の価数} \times \text{その物質質量}(\text{mol}) = \text{酸の価数} \times \text{その物質質量}(\text{mol})$$

〈操作 2 について〉

$$1(\text{価}) \times a(\text{mol}) + 2(\text{価}) \times b(\text{mol}) = 1(\text{価}) \times y \times 10^{-4}(\text{mol}) \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$\text{——NaOH——} \quad \text{——Na}_2\text{CO}_3\text{——} \quad \text{——HCl——}$$

〈操作 3 について〉

$$1(\text{価}) \times a(\text{mol}) = 1(\text{価}) \times z \times 10^{-4}(\text{mol}) \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

$$\text{——NaOH——} \quad \text{——HCl——}$$

①式と②式を連立させて解けば、

$$a = z \times 10^{-4}(\text{mol}), \quad b = \frac{(y - z) \times 10^{-4}}{2}(\text{mol})$$

STEP 3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

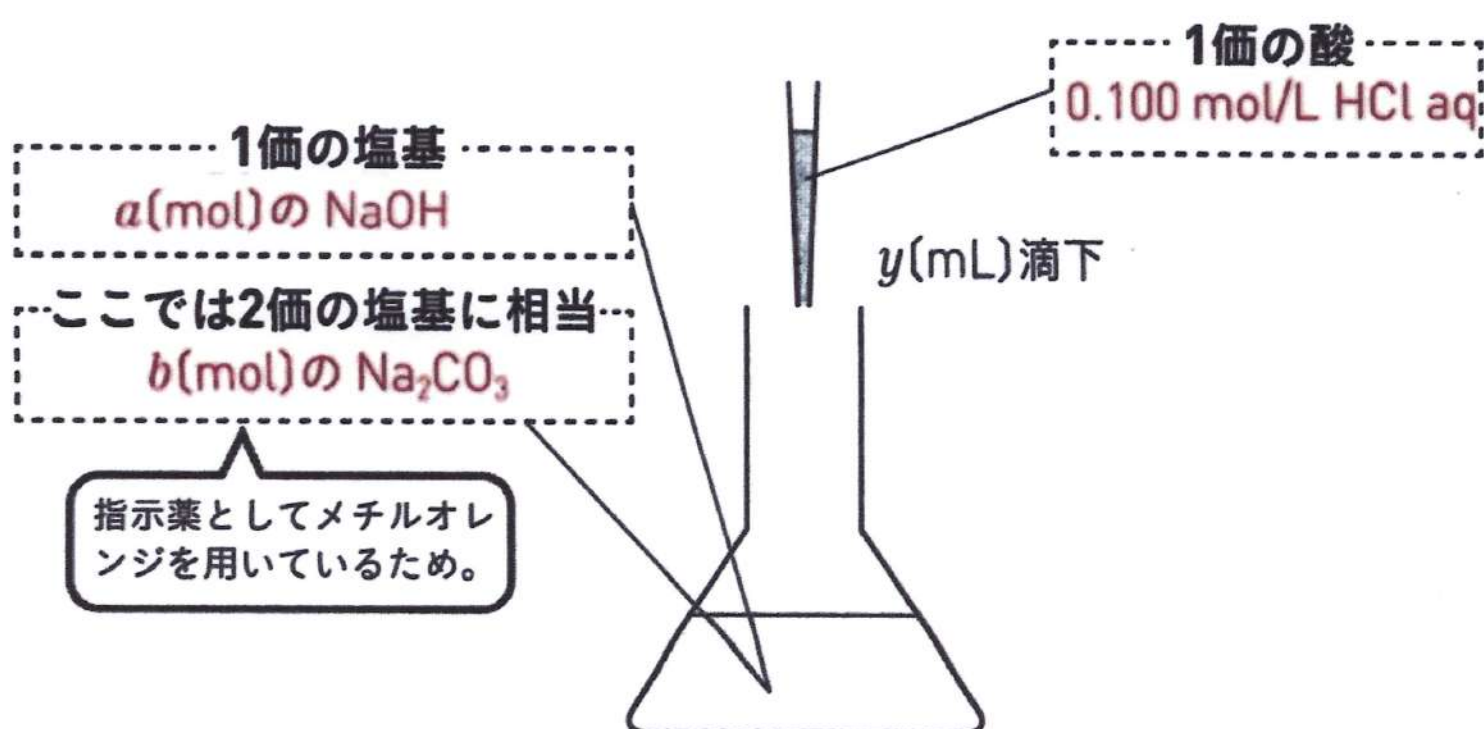
$$200 \text{ mL 中の } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ の物質質量} = \frac{(y-z) \times 10^{-4}}{2} \times \frac{200}{10.0} = (y-z) \times 10^{-3} (\text{mol})$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ の質量\%} = \frac{106 \times (y-z) \times 10^{-3}}{x} \times 100 = \frac{10.6 \times (y-z)}{x} (\%)$$

解答 $\frac{10.6 \times (y-z)}{x} \%$

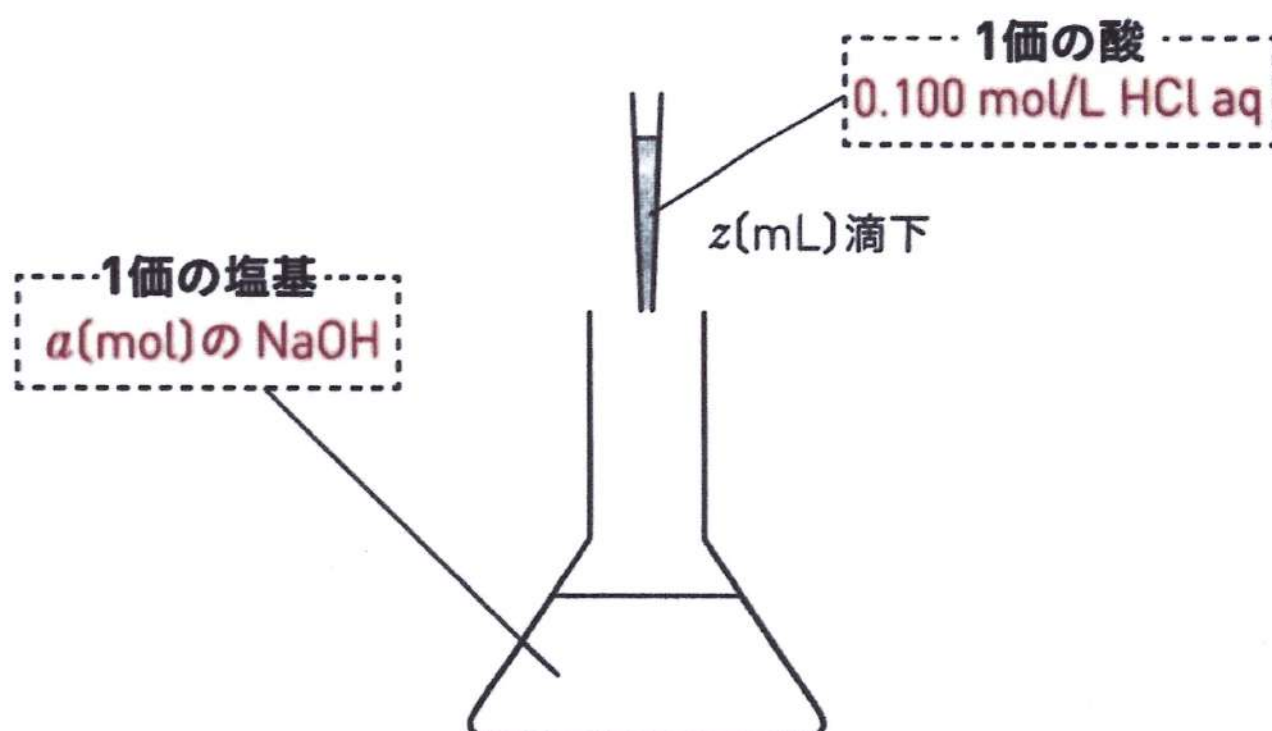
〈操作 2 について〉

指示薬として、メチルオレンジを数滴加える。



〈操作 3 について〉

過剰量の塩化バリウム水溶液を加えたのち、指示薬として、フェノールフタレインを数滴加える。



【固体混合物中の特定成分の定量】

STEP 1 情報の整理

〈前半における操作(以下, 操作②)〉

まず, 未知量($x(\text{mol})$)の酸化カルシウムを, 0.100 mol/L の塩酸 40.0 mL に溶かした。同時に, 塩化カルシウムも加えているが, 塩化カルシウムは塩酸とは反応しないので, ここでは無視してよい。



$$\text{酸 (HCl : 1 価)} \Rightarrow 0.100 \times \frac{40.0}{1000} = 4.00 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

$$\text{塩基 (CaO : 2 価に相当)} \Rightarrow x (\text{mol})$$

〈後半における滴定操作(以下, 滴定①)〉

次に, 反応せずに残った塩酸を, 0.100 mol/L , 29.0 mL の水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。



$$\text{塩基 (NaOH : 1 価)} \Rightarrow 0.100 \times \frac{29.0}{1000} = 2.90 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

$$\text{酸の価数} \times \text{その物質質量 (mol)} = \text{塩基の価数} \times \text{その物質質量 (mol)}$$

〈操作②と滴定①とを合わせて〉

$$\underbrace{1 (\text{価}) \times 4.00 \times 10^{-3} (\text{mol})}_{\text{HCl}} = \underbrace{2 (\text{価}) \times x (\text{mol})}_{\text{CaO}} + \underbrace{1 (\text{価}) \times 2.90 \times 10^{-3} (\text{mol})}_{\text{NaOH}}$$

この等式を解くと, $x = 5.50 \times 10^{-4} (\text{mol})$

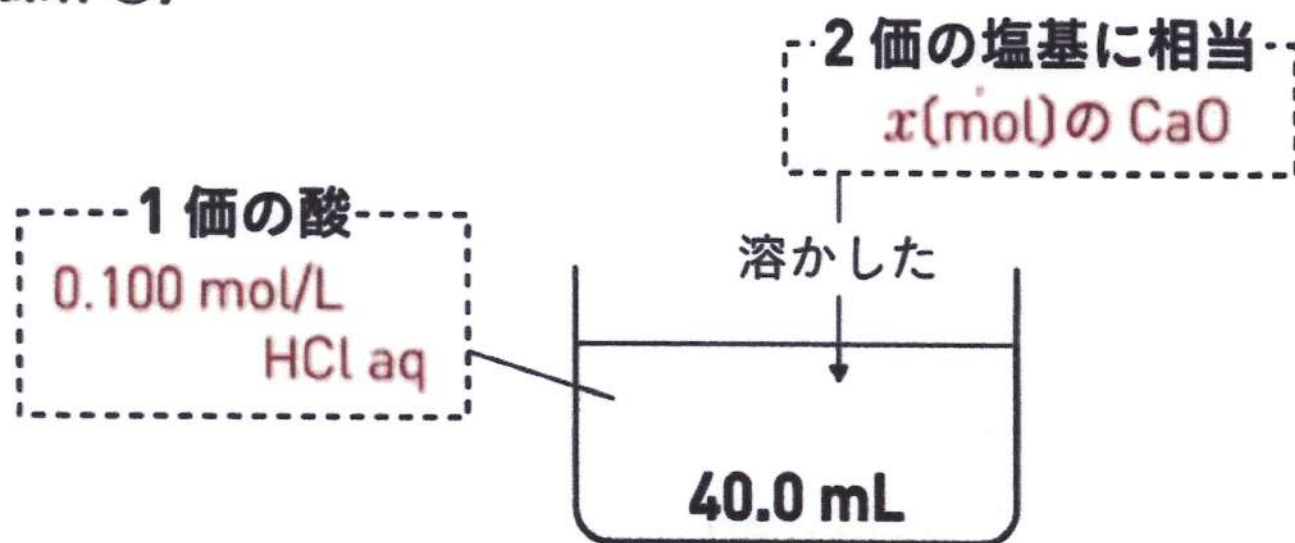
STEP 3 計算の結果を, 要求されている解答の形式に整える。

$$\text{CaO (式量 : 56.0) の質量} = 56.0 \times 10^3 \times 5.50 \times 10^{-4} = 30.8 (\text{mg})$$

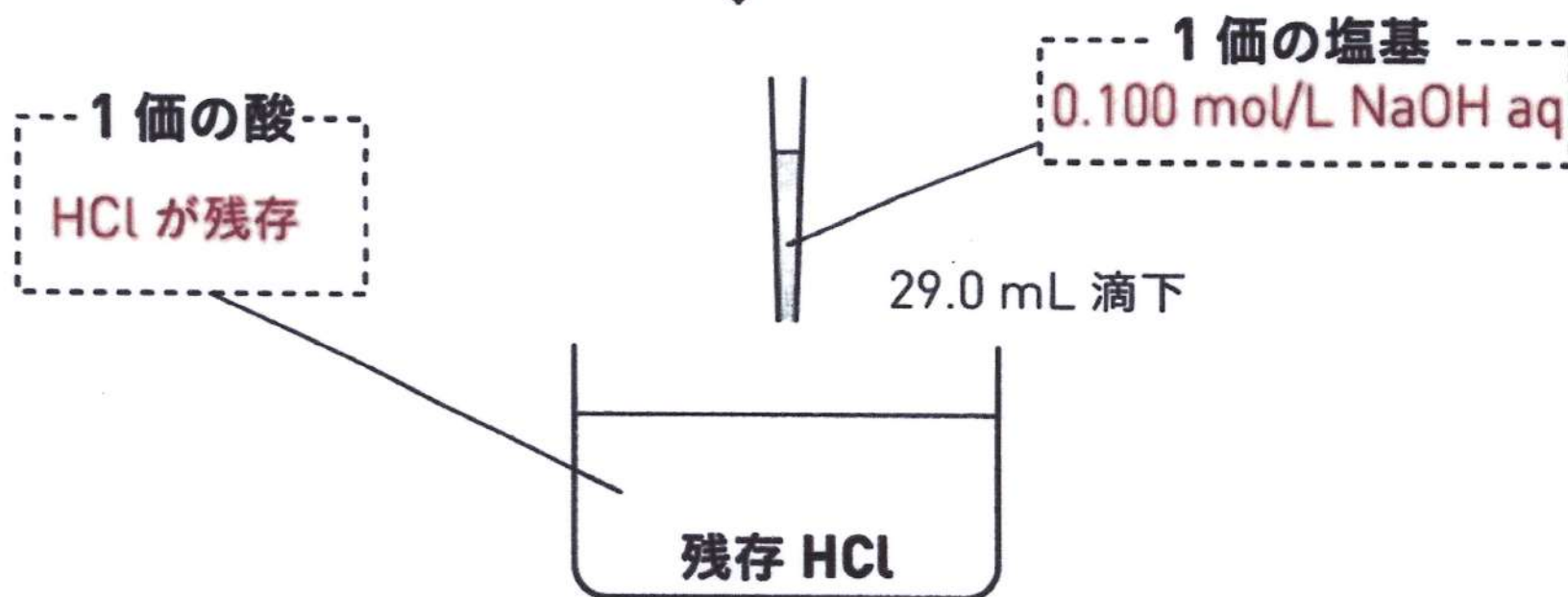
$$\text{CaCl}_2 \text{ の質量} = 100.0 - 30.8 = 69.2 (\text{mg})$$

解答 69.2 mg

〈操作②〉



〈滴定①〉



酸の価数 × 物質質量 →	HCl の H^+ (mol)	
	⇕ 等しい!	
塩基の価数 × 物質質量 →	CaO の OH^- (mol)	NaOH の OH^- (mol)

【有機化合物中の窒素の定量】

STEP 1 情報の整理

〈前半における操作(以下, 操作②)〉

まず, 未知量($x(\text{mol})$)のアンモニアを, 0.050 mol/L の硫酸 10.0 mL に吸収させた。



$$\text{酸}(\text{H}_2\text{SO}_4 : 2 \text{ 価}) \Rightarrow 0.050 \times \frac{10.0}{1000} = 5.0 \times 10^{-4}(\text{mol})$$

$$\text{塩基}(\text{NH}_3 : 1 \text{ 価}) \Rightarrow x(\text{mol})$$

〈後半における滴定操作(以下, 滴定①)〉

次に, 反応せずに残った硫酸を, 0.10 mol/L , 3.6 mL の水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。



$$\text{塩基}(\text{NaOH} : 1 \text{ 価}) \Rightarrow 0.10 \times \frac{3.6}{1000} = 3.6 \times 10^{-4}(\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

$$\text{酸の価数} \times \text{その物質質量}(\text{mol}) = \text{塩基の価数} \times \text{その物質質量}(\text{mol})$$

〈操作②と滴定①とを合わせて〉

$$2(\text{価}) \times 5.0 \times 10^{-4}(\text{mol}) = 1(\text{価}) \times x(\text{mol}) + 1(\text{価}) \times 3.6 \times 10^{-4}(\text{mol})$$



この等式を解くと, $x = 6.4 \times 10^{-4}(\text{mol})$

STEP 3 計算の結果を, 要求されている解答の形式に整える。

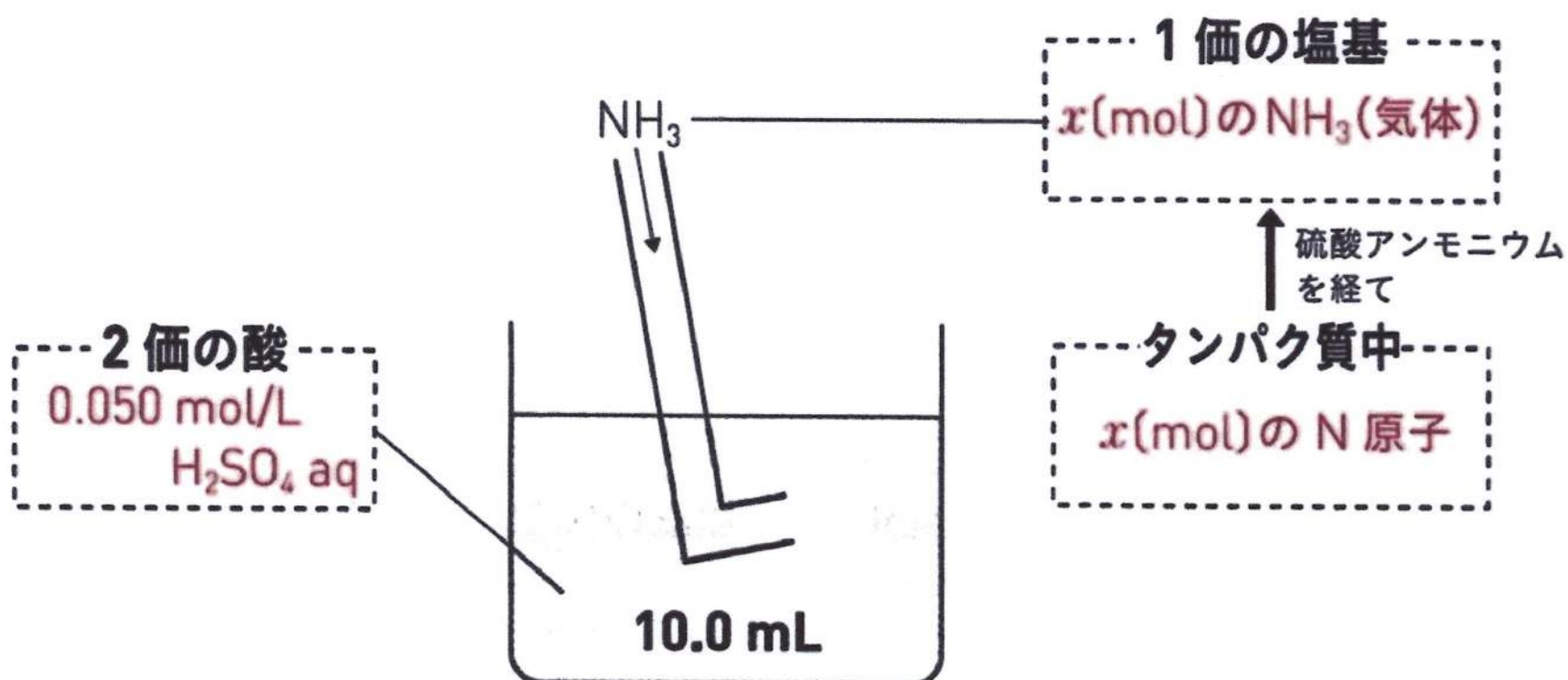
「 NH_3 の物質質量 = タンパク質中の窒素原子 N の物質質量」であるから,

$$\text{タンパク質中の窒素原子 N の質量} = 14 \times 6.4 \times 10^{-4} = 8.96 \times 10^{-3}(\text{g})$$

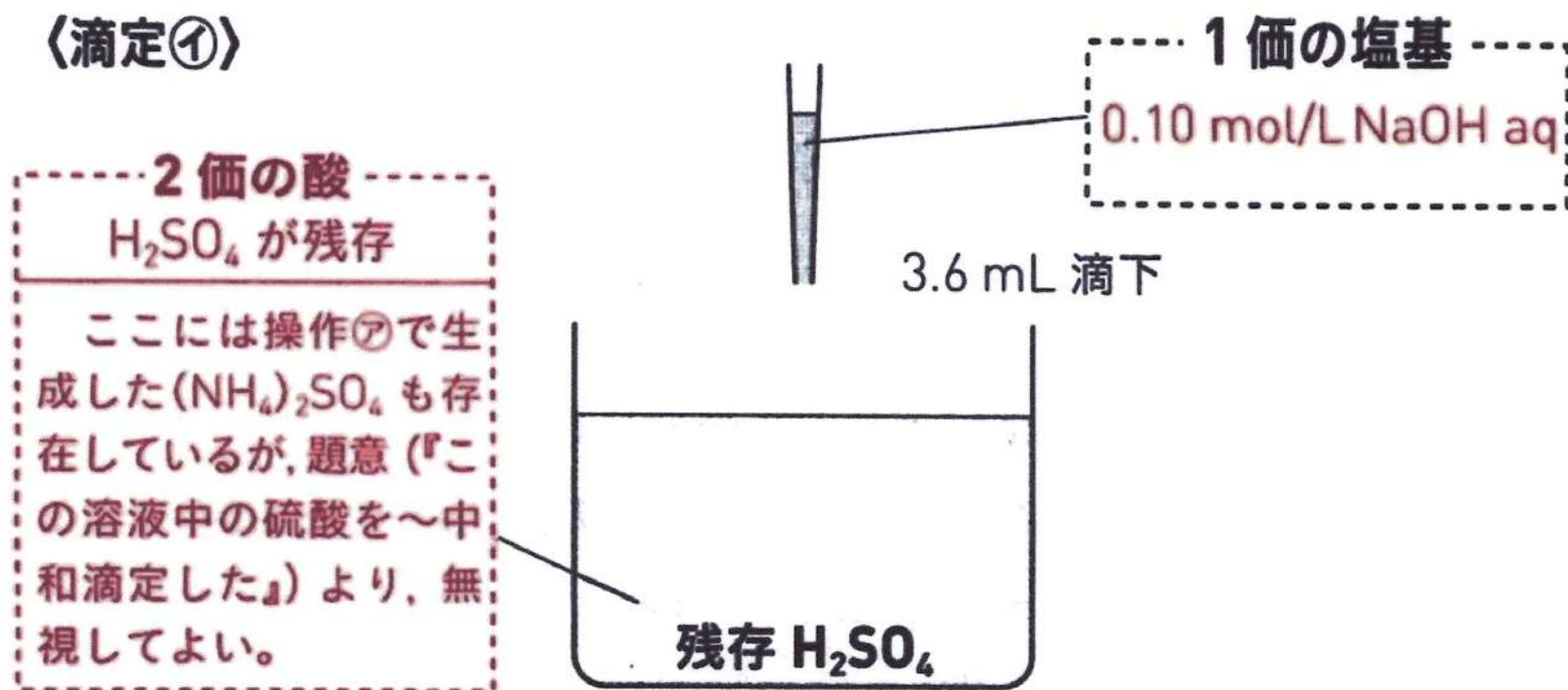
$$\text{すなわち, 窒素含有率 } X = \frac{8.96 \times 10^{-3}}{0.056} \times 100 = 16.0(\%)$$

解答 16%

〈操作ア〉



〈滴定①〉



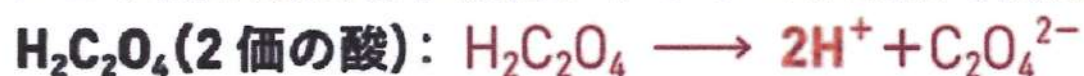
酸の価数×物質質量⇒	H_2SO_4 の H^+ (mol)
	⇕等しい!
塩基の価数×物質質量⇒	NH_3 の OH^- (mol) NaOHの OH^- (mol)

【中和滴定・酸化還元滴定】

STEP 1 情報の整理

〈前半における滴定操作(以下, 滴定㉒)〉

シュウ酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。中和滴定である!



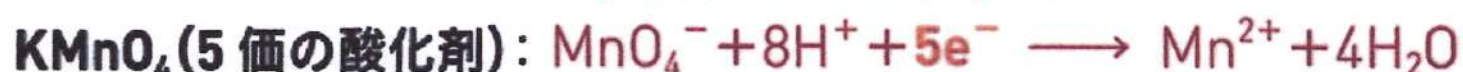
$$\frac{2.772}{126} = 2.20 \times 10^{-2} (\text{mol})$$

$$\text{酸 (H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ : 2 価の酸)} \Rightarrow 2.20 \times 10^{-2} \times \frac{25}{200} = 2.75 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

$$\text{塩基 (NaOH : 1 価の塩基)} \Rightarrow x \times \frac{44.0}{1000} = 4.40x \times 10^{-2} (\text{mol})$$

〈後半における滴定操作(以下, 滴定㉓)〉

シュウ酸水溶液を過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。酸化還元滴定!



$$\text{還元剤 (H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ : 2 価の還元剤)} \Rightarrow 2.20 \times 10^{-2} \times \frac{50}{200} = 5.50 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

$$\text{酸化剤 (KMnO}_4 \text{ : 5 価の酸化剤)} \Rightarrow y \times \frac{40.0}{1000} = 4.00y \times 10^{-2} (\text{mol})$$

STEP 2 式への代入

〈滴定㉒〉

酸の価数 × その物質質量(mol) = 塩基の価数 × その物質質量(mol)

$$\underbrace{2(\text{価}) \times 2.75 \times 10^{-3} (\text{mol})}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \underbrace{1(\text{価}) \times 4.40x \times 10^{-2} (\text{mol})}_{\text{NaOH}}$$

より, $x = 1.25 \times 10^{-1} (\text{mol/L})$ が求められる。

〈滴定㉓〉

酸化剤の価数 × その物質質量(mol) = 還元剤の価数 × その物質質量(mol)

$$\underbrace{5(\text{価}) \times 4.00y \times 10^{-2} (\text{mol})}_{\text{KMnO}_4} = \underbrace{2(\text{価}) \times 5.50 \times 10^{-3} (\text{mol})}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

より, $y = 5.50 \times 10^{-2} (\text{mol/L})$ が求められる。

問 1 $1.25 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

問 2 $5.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

〈滴定①〉

これは、中和滴定である！

2価の酸



1価の塩基



44.0 mL 滴下

25.0 mL

〈滴定②〉

これは、酸化還元滴定である！

2価の還元剤



5価の酸化剤



40.0 mL 滴下

50.0 mL



CHECK

濃度が薄い酢酸水溶液

近似式が使えない場合の $[H^+]$ の求め方

生徒 「一般に、酢酸の水溶液についてならば、近似式 $[H^+] = \sqrt{CK_a}$ が使えるのですね」

K_a の値は濃度 C によって変化しない。

先生 「必ずしも、そうとは限らない。 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ から分かるように、 C の値が小さくなると、 α の値が大きくなる。たとえ酢酸の水溶液でも、濃度がとても薄い場合には、電離度が大きく近似できなくなってくるんだ」

生徒 「分かりました。“酢酸である”か“酢酸ではないか”ではないのですね。“電離度が小さく近似できる1価の弱酸”か“そうではないか”なのですね。では、電離度が大きく近似できない1価の弱酸の場合にはどうするのでしょうか」

先生 「近似前の式、 $K_a = \frac{x^2}{C-x}$ を $x(x>0)$ について解けばいいんだよ。

電離度が大きく近似できない1価の弱酸の場合

$$x^2 + K_a x - CK_a = 0 (x > 0) \quad \text{よって, } [H^+] = x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2}$$

というように、二次方程式を解くことになるからちょっと面倒だけどね」

【電離度の小さい1価の弱酸】

『酢酸のように』とは書いてありますが、電離度が小さい(数%程度と考えてよい)通常濃度の酢酸に対して、AHの電離度は『30%に近い値である』ことに注意しましょう。ここでは、ちょっとずるをして、前頁の会話で説明されている式を使って解いてしまいましょう。

STEP 1 情報の整理

「電離度が大きく近似できない1価の弱酸の場合」に関する問題である。よって、

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4CK_a}}{2}$$

を用いればよい(この式については、前頁を参照)。題意より、

AHの濃度 $C = 0.0100 \text{ (mol/L)}$

AHの電離定数 $K_a = 1.36 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$

である。

STEP 2 式への代入

よって、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \frac{-1.36 \times 10^{-3} + \sqrt{(1.36 \times 10^{-3})^2 + 4 \times 0.0100 \times 1.36 \times 10^{-3}}}{2} \\ &= \frac{-1.36 \times 10^{-3} + \sqrt{56.2} \times 10^{-3}}{2} \\ &= 3.06 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)} \end{aligned}$$

問 水素イオン濃度 $: 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$