

【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。

塩基(Ba(OH)₂ : 2 価) \Rightarrow

酸(CO₂ : 2 価に相当) \Rightarrow

〈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、

酸(HCl : 1 価) \Rightarrow

だが、操作②の操作後の溶液 200 mL に対しては、

酸(HCl : 1 価) \Rightarrow

STEP 2 式への代入

酸の価数 × その物質量(mol) = 塩基の価数 × その物質量(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

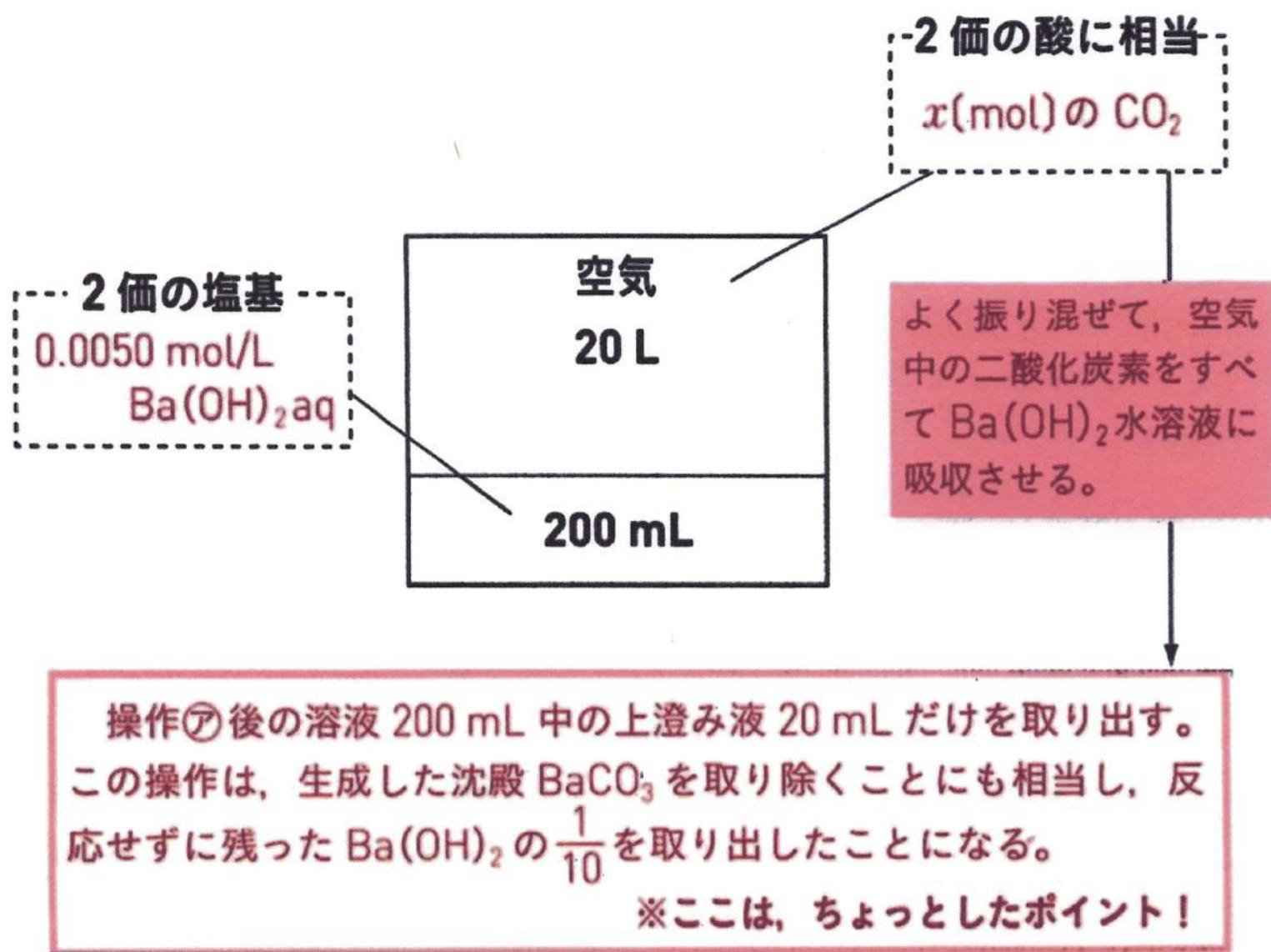
この等式を解くと、 $x = 2.5 \times 10^{-4} (\text{mol})$ が求められる。

STEP 3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

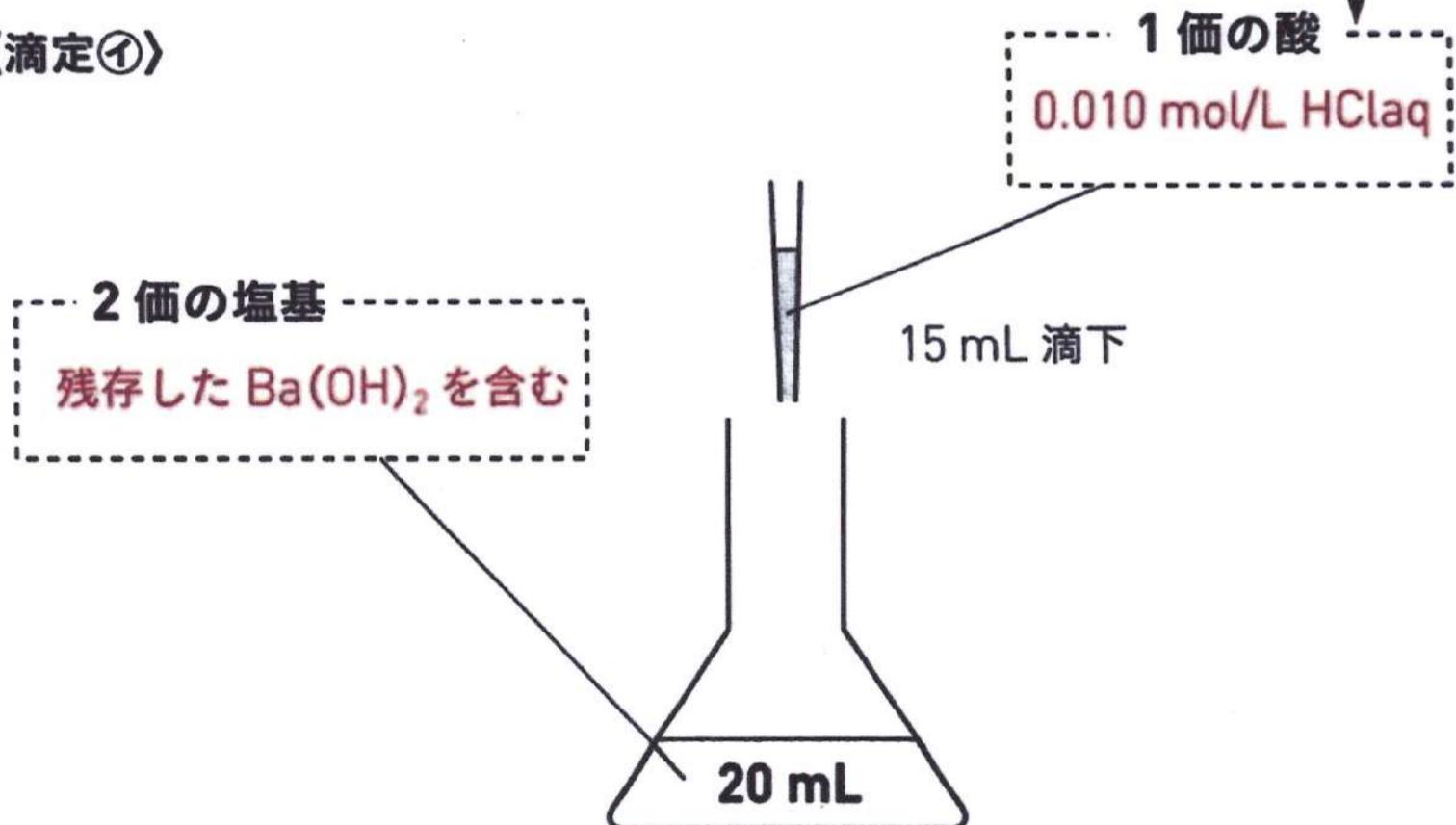
CO₂ の体積(標準状態) = $22.4 \times 10^3 \times 2.5 \times 10^{-4} = 5.6 (\text{mL})$

解答 5.6 mL

〈操作⑦〉



〈滴定①〉



塩基の価数 × 物質量 →

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ の OH^- (mol)

↑ 等しい！

酸の価数 × 物質量 →

CO_2 の H^+ (mol) | 200 mL に加えた HCl の H^+ (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 × その物質量(mol) = 酸の価数 × その物質量(mol)

〈滴定②〉

という等式が得られる。

〈滴定①〉

①式と②式を対比すれば明らかに、 $V_1 = V_2$ である。

$$\text{問 1 } V_1 = V_2$$

$$\text{問 2 } a = bV_1 \times 10^{-3}$$

$$\text{問 3 } a = bV_2 \times 10^{-3}$$

【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 (mol) の水酸化ナトリウムと、 y (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 (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 (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 × その物質量(mol) = 酸の価数 × その物質量(mol)

〈滴定②〉

〈滴定①〉

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。

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。

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。

STEP 2 式への代入

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

〈滴定②〉

〈滴定①〉

①式と②式を連立させて解くと、

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

問 1 $c = bV_1 \times 10^{-3}$ 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 (mol)の水酸化ナトリウムと、 b (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 (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。

酸(HCl) \Rightarrow

塩基(NaOH : 1価) \Rightarrow

塩基(Na₂CO₃ : ここでは2価) \Rightarrow

〈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 (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 (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ンの色が変化した。

酸(HCl) \Rightarrow

塩基(NaOH : 1価) \Rightarrow

STEP 2 式への代入

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

〈操作2について〉

〈操作3について〉

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。

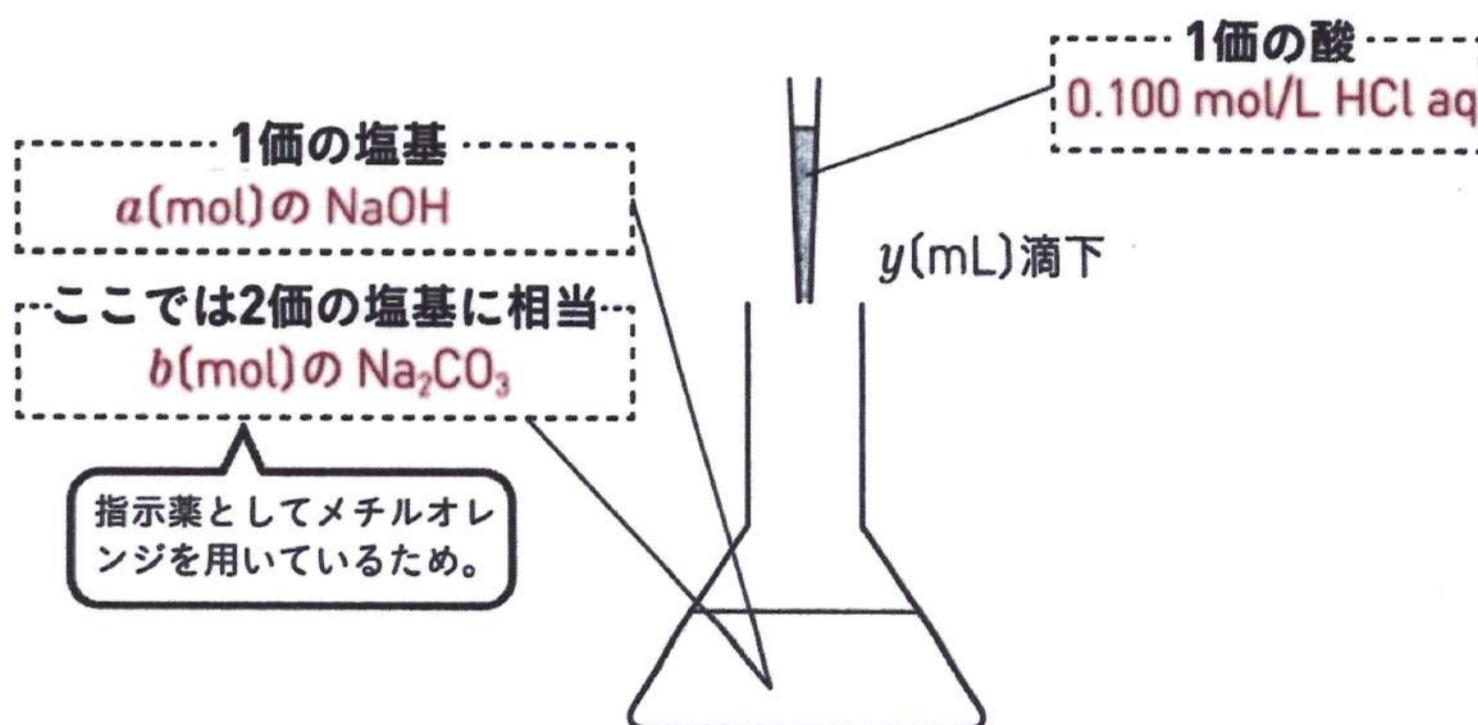
$$200 \text{ mL 中の } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ の物質量} = \frac{(y-z) \times 10^{-4}}{2} \times \frac{200}{10.0} = (y-z) \times 10^{-3} (\text{mol})$$

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

解答 $\frac{10.6 \times (y-z)}{x} \%$

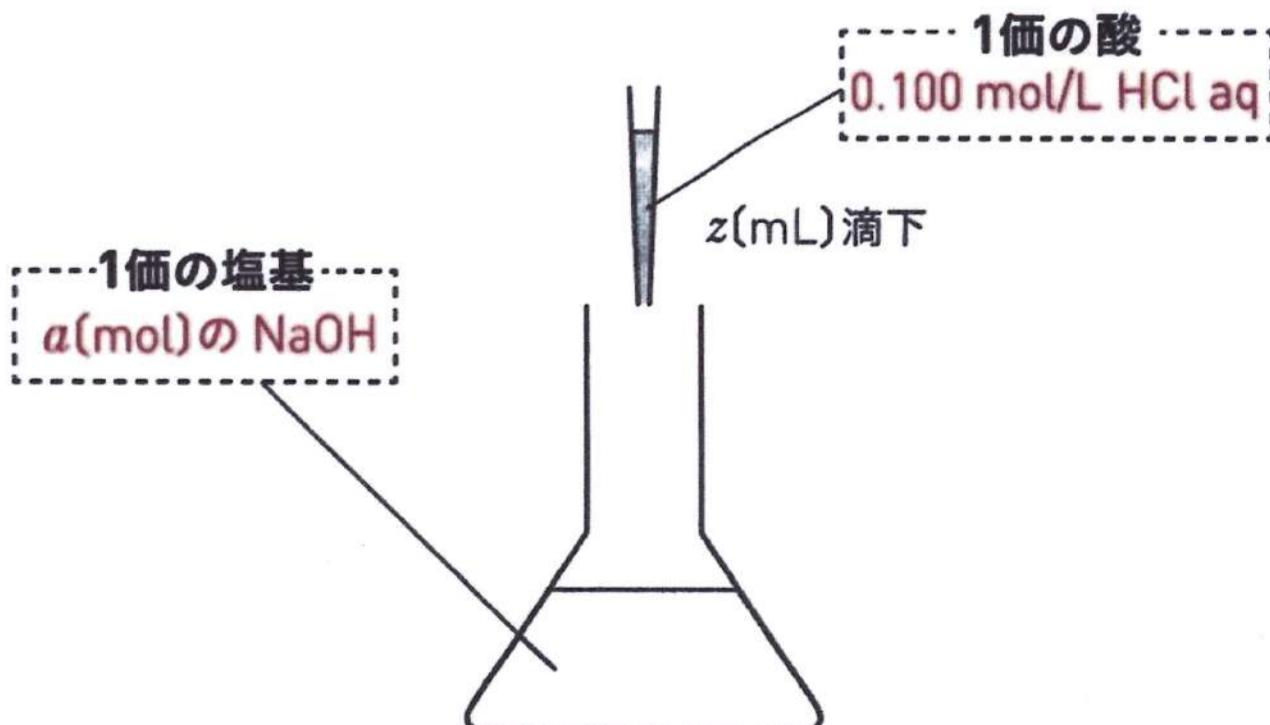
〈操作 2について〉

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。

酸(HCl : 1価) \Rightarrow

塩基(CaO : 2価に相当) \Rightarrow

〈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。

塩基(NaOH : 1価) \Rightarrow

STEP 2 式への代入

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

〈操作②と滴定①とを合わせて〉

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

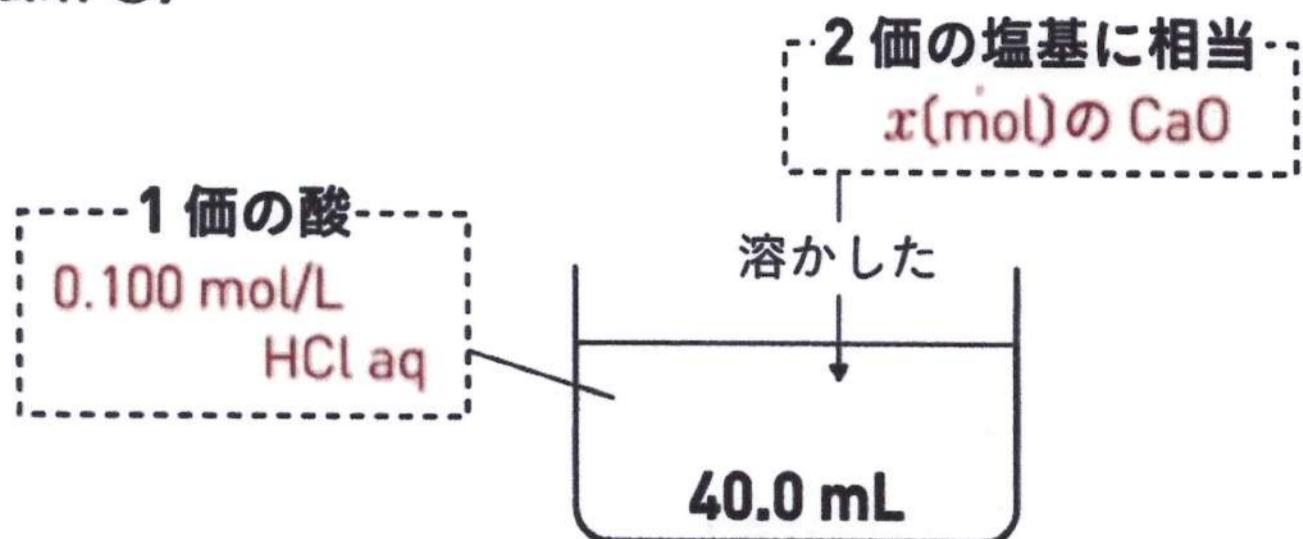
STEP 3 計算の結果を、要求されている解答の形式に整える。

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

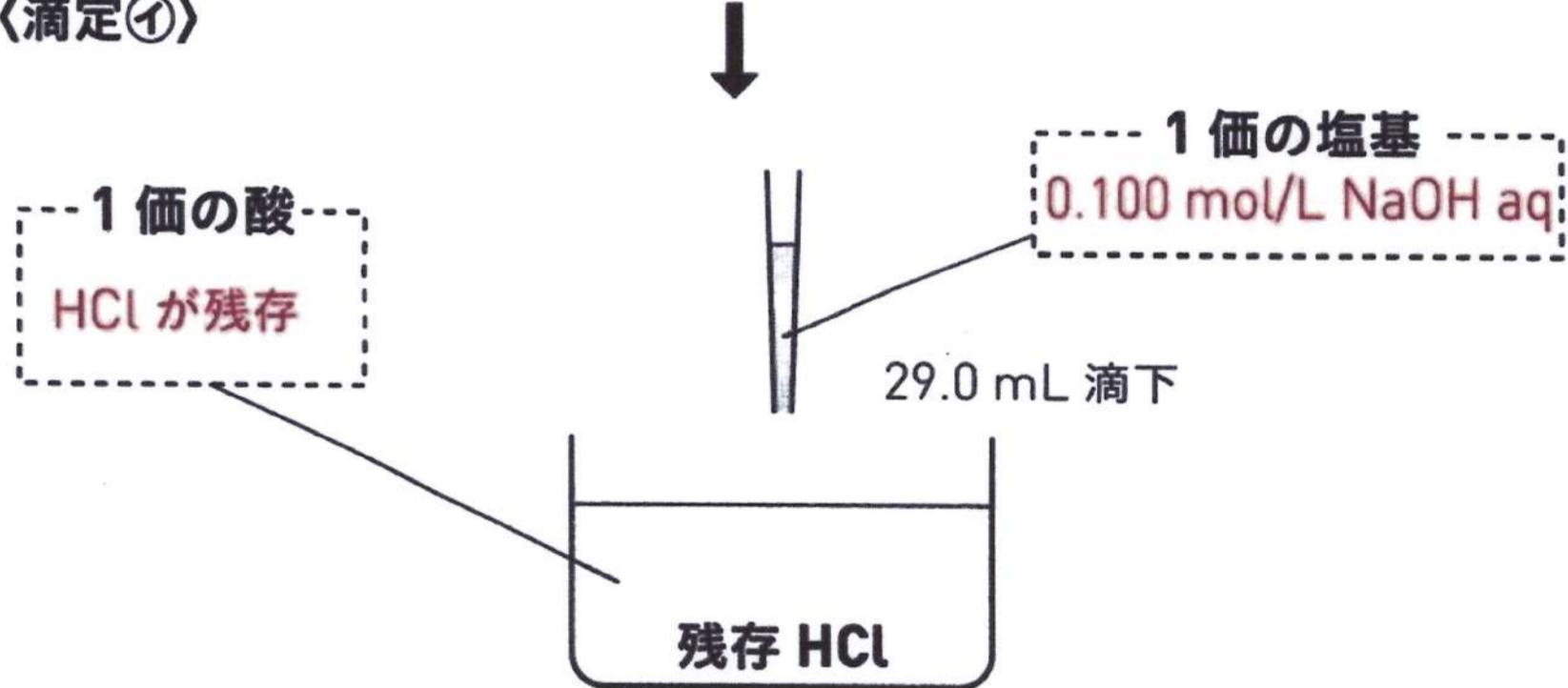
$$\text{CaCl}_2 \text{の質量} = 100.0 - 30.8 = 69.2(\text{mg})$$

解答 69.2 mg

〈操作②〉



〈滴定①〉



酸の価数 × 物質量 →

HClの H^+ (mol)

↑ 等しい！

塩基の価数 × 物質量 →

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。

酸(H_2SO_4 : 2 価) \Leftrightarrow

塩基(NH_3 : 1 価) \Leftrightarrow

〈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。

塩基(NaOH : 1 価) \Leftrightarrow

STEP 2 式への代入

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

〈操作②と滴定①とを合わせて〉

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。

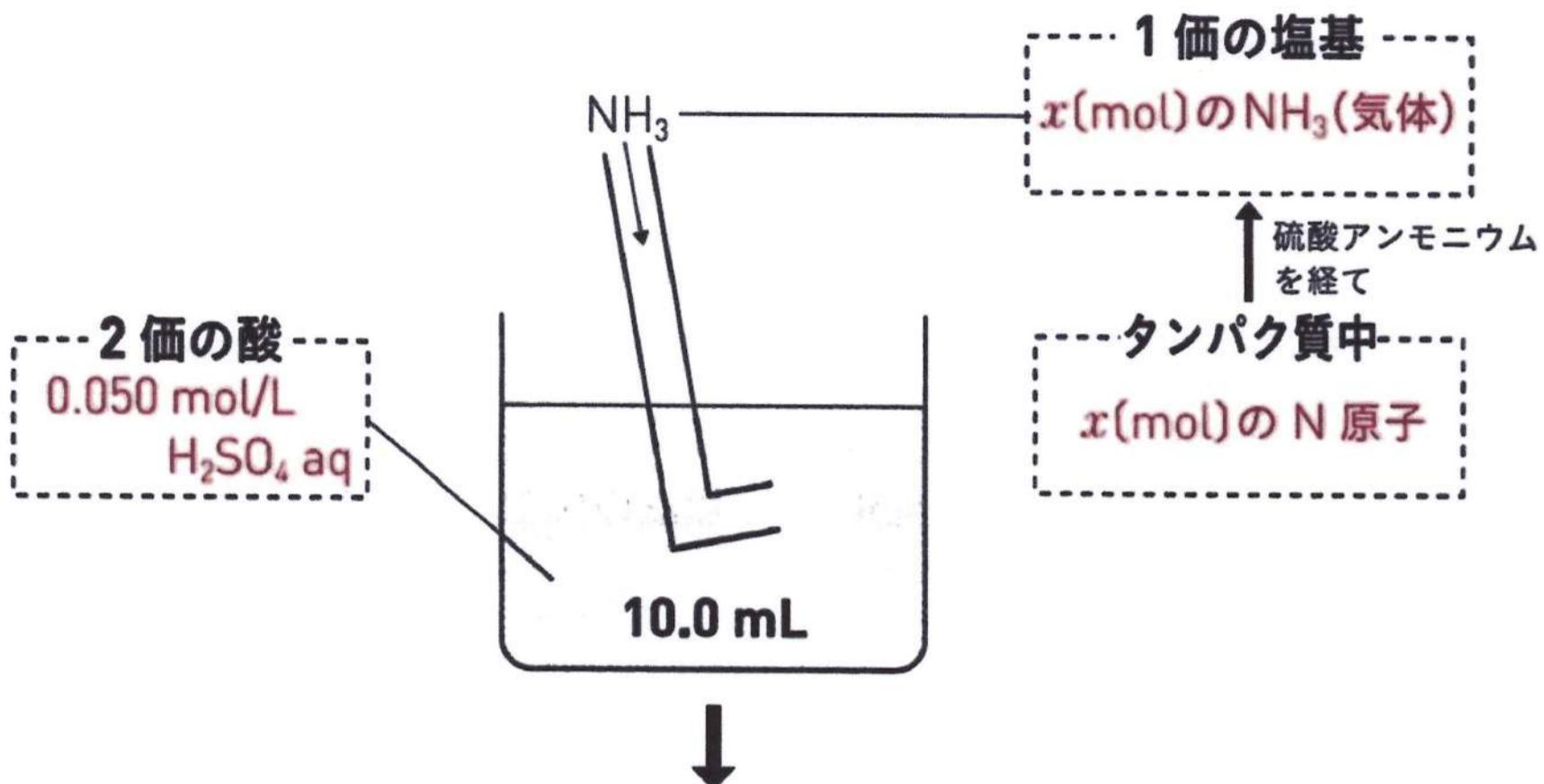
「 NH_3 の物質量 = タンパク質中の窒素原子 N の物質量」であるから、

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

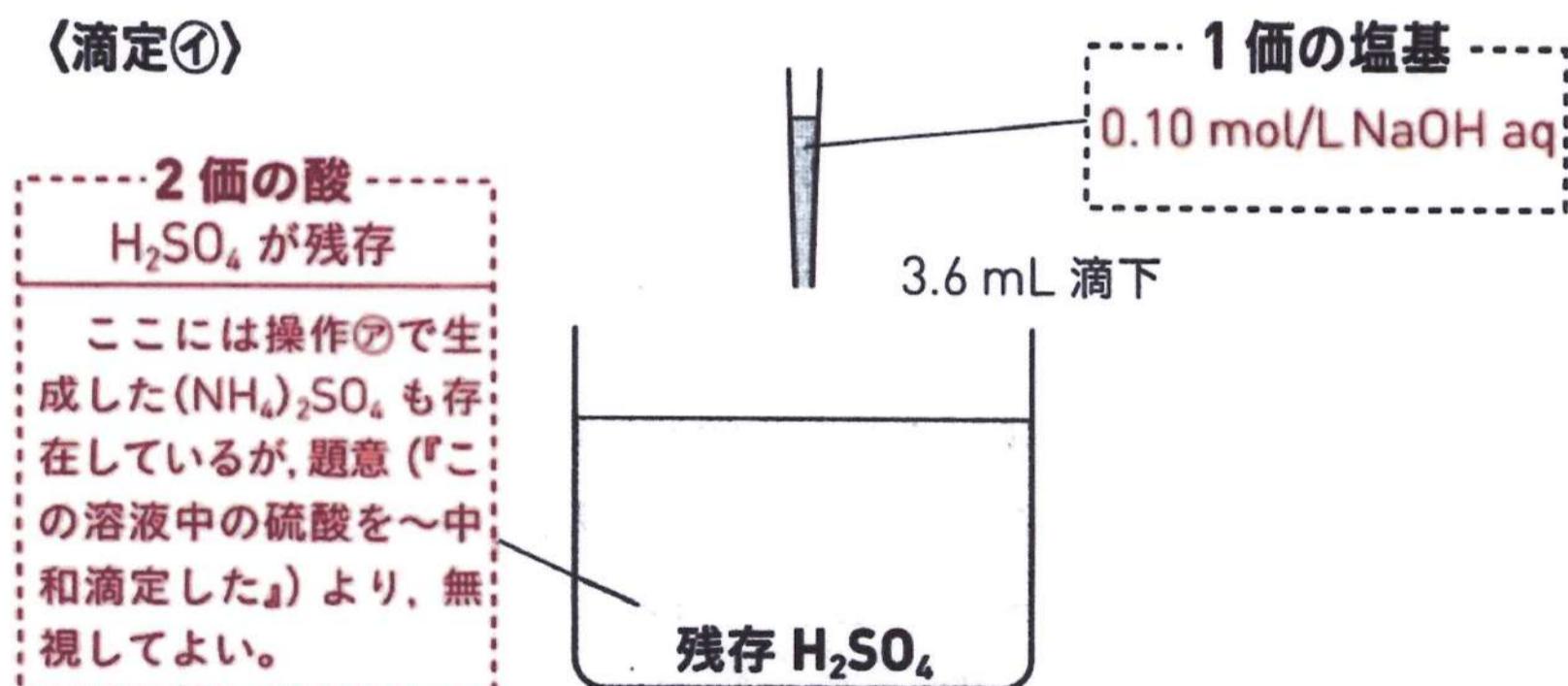
$$\text{すなわち, 窒素含有率 } X = \frac{8.96 \times 10^{-3}}{0.056} \times 100 = 16.0 (\%)$$

解答 16%

〈操作②〉



〈滴定①〉



酸の価数 × 物質量 →	H_2SO_4 の H^+ (mol)	
塩基の価数 × 物質量 →	NH_3 の OH^- (mol)	NaOH の OH^- (mol)

↑ 等しい！

【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②)〉

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！

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2価の酸) :

NaOH (1価の塩基) :

酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 2価の酸) \Leftrightarrow

塩基(NaOH : 1価の塩基) \Leftrightarrow

〈後半における滴定操作(以下、滴定①)〉

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！

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2価の還元剤) :

KMnO_4 (5価の酸化剤) :

還元剤($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 2価の還元剤) \Leftrightarrow

酸化剤(KMnO_4 : 5価の酸化剤) \Leftrightarrow

STEP 2 式への代入

〈滴定②〉

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

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

〈滴定①〉

酸化剤の価数 \times その物質量(mol) = 還元剤の価数 \times その物質量(mol)

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

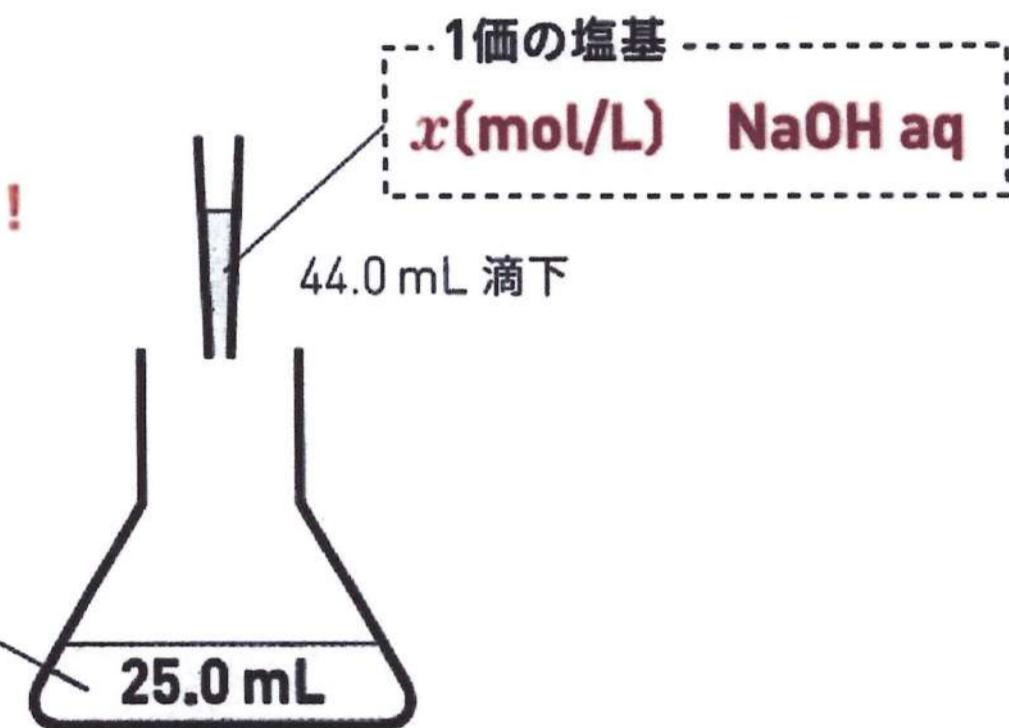
問1 $1.25 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

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

〈滴定①〉

これは、中和滴定である！

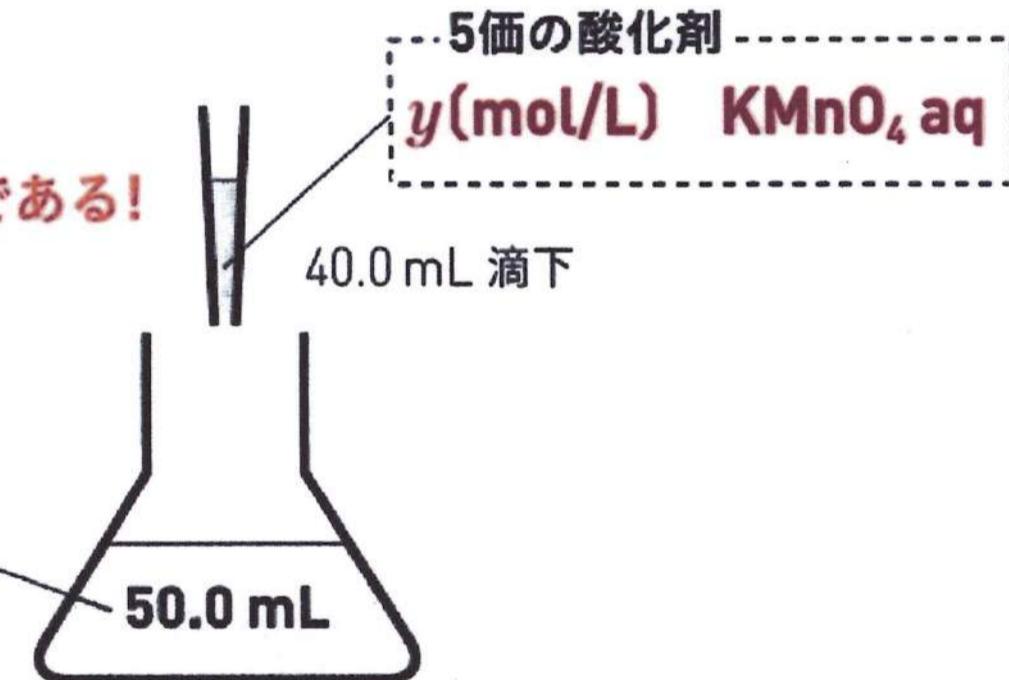
2価の酸



〈滴定②〉

これは、酸化還元滴定である！

2価の還元剤





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

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

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」

【電離度の小さくない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 : $3.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$