

第1問

【問題文】

次の文章を読んで、後の問いに答えよ。ただし、リンの原子量は31, $\log_{10} 2 = 0.30$ とする。

黄リン P_4 は反応性の高い物質であり、① 空气中で自然発火して白色粉末に変化する。② この粉末を水に溶解させると、リン酸が生成する。リン酸は3価の酸であり、水酸化ナトリウムとは3段階で中和して NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 という3種類のナトリウム塩を生じる。このうち、③ NaH_2PO_4 の水溶液は弱酸性 (pH 4.5)、④ Na_2HPO_4 の水溶液は弱塩基性 (pH 9.5)、⑤ Na_3PO_4 の水溶液は強塩基性 (pH 12.7) を示す。

今、ある量の黄リンを燃焼させて得られる白色粉末を50 mLの水に溶解させた後 [ア] に移し、水を加えて100 mLの溶液を調製した。その中から [イ] で20 mLを取り出し、[ウ] に移して、指示薬としてメチルレッド (変色域 pH 4.4 ~ 5.8) を加え、[エ] から 1.0×10^{-2} mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下する実験を行った。だが、メチルレッドが変色した後も誤って滴下を続けてしまい、pHが7.2となってしまう。この時点までの水酸化ナトリウム溶液の滴下量は30 mLであった。そこで、この溶液をpH 1.7の塩酸で滴定したところ、⑥ メチルレッドの変色までに5.0 mLの滴下を要した。

問1 下線部①、②の反応を化学反応式で示せ。

問2 下線部③~⑤の主たる原因となる反応をそれぞれイオン反応式で記せ。

問3 [ア] ~ [エ] に適切な器具の名称を、次の中から選んでそれぞれ記号で記せ。

- (a) メスシリンダー (b) メスフラスコ (c) 駒込ピペット
(d) コニカルビーカー (e) ホールピペット (f) ビュレット

問4 [ア] ~ [エ] の器具を使用する前の洗浄法として適切な方を次の中から選んでそれぞれ記号で記せ。

- (a) 蒸留水で洗浄した後、水に濡れたまま用いてよい。
(b) 蒸留水で洗浄した後、使用する溶液で洗ってから用いる。

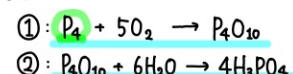
問5 この実験ではじめに燃焼させた黄リンは何gか。有効数字2桁で求めよ。

問6 下線部⑥の滴定における中和点 (当量点) のpHは、次の(a)~(e)のいずれの値に最も近いと考えられるか。適切なものを選び記号で答えよ。ただし、指示薬がpHに与える影響は無視できるものとする。

- (a) 1.7 (b) 4.5 (c) 7.2 (d) 9.5 (e) 12.7

問7 5.0×10^{-3} mol/Lの NaH_2PO_4 水溶液30 mLと 2.5×10^{-3} mol/Lの Na_3PO_4 水溶液20 mLを混合して得られる水溶液のpHは、問6の(a)~(e)のいずれの値に最も近いと考えられるか。適切なものを選び記号で答えよ。

問1: リンの反応式



問3: ⑦: 正確に“作る”(調製): メスフラスコ, (d)
⑧: 正確に“取り出す”: ホールピペット, (e)

⑨: 滴下する具: コニカルビーカー, (d)

⑩: 何から滴下するか: ビュレット, (f)

問4: (いつも通りの使い方であれば)

“末尾にトがつくものは共洗い”

⑦: (d), ⑧: (d), ⑨: (d), ⑩: (d)

☆化学反応式とイオン反応式

化学反応式... 全てのイオンをくっつける

イオン反応式... (ほぼ) 100% 電離しているもののみイオン,

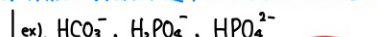
(沈殿しないイオン結晶・強酸/塩基) それ以外はくっつける

※化学反応式が分かっている時は,

①化学反応式 → ②電離するもののみイオンに

問2:

☆99価の弱酸の「途中で中和された形」の扱い

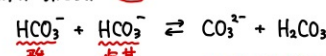


塩基性 酸性 塩基性 ← 覚えておく

考える反応は、不均化反応 > 電離・加水分解

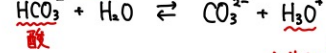
この大小は自分で判断

1. 不均化反応 (1位)



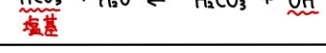
酸 塩基 ここでは H^+ , OH^- は生じない

2. 電離 (3位)



酸 塩基性ゆえ ↓ 2.5 未満

3. 加水分解 (2位)



塩基性 塩基

本来なら $H_2PO_4^-$ や HPO_4^{2-} の液性は暗記だが、

本問には書いてある...!

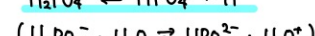
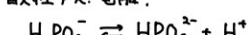
起こっている順に 1. 不均化 > 2. 電離 or 3. 加水分解

だが、1の反応により H^+ や OH^- は生じないので、

2と3の大小を論じる。← “大きい順に論じる” 意識は持てよう!

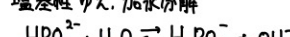
③: 99価の弱酸の「途中で中和された形」

酸性ゆえ、電離



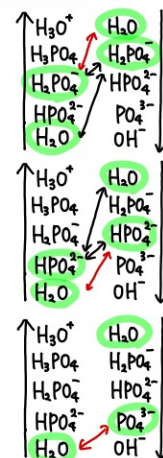
④: 99価の弱酸の「途中で中和された形」

塩基性ゆえ、加水分解



⑤: 99価の弱酸の「完全に中和された形」

(そもそも加水分解しかあり得ない)



問5:

☆滴定 (だけじゃないけど測定系) の注意点

・実験で使った数値と求める数値のずれ

実験では0.1g → 求めるのは1g あたり
100 mL → 1 L あたり

・(溶液など) 部分取り出し、希釈にご用心!

☆滴定実験で心がけること

・まず実験の目的把握 (求めたいものは何?)

それを何で滴定する?)

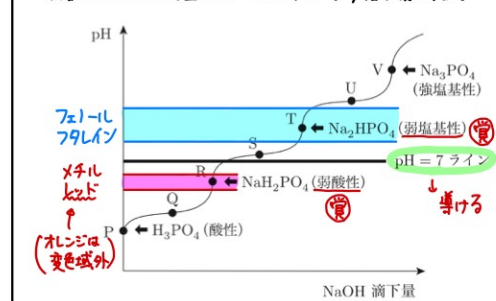
・終点 (≒ 当量点) の求め方、指示薬の把握

今回は、黄リンの質量を求めようとしている。

黄リン → H_3PO_4 として、指示薬メチルレッドを用いてNaOHで滴定。

☆リン酸の滴定曲線

曲線のどこに位置しているかイメージ、指示薬も活用



☆99価の弱酸は、何価の酸として働いたか check

今回は、pH 及び変色域が与えられているので、1価と確定

順に 4.5, 9.5, 12.7 4.4~5.8 (P → S → R)

NaOH HCl

$P_4: x \text{ [mol]} \rightarrow H_3PO_4: 4x \text{ [mol]} @ 100 \text{ mL}$

→ (部分取り出し) $\frac{4}{5}x \text{ [mol]} @ 20 \text{ mL}$

また、 $HCl_{aq}: 10^{-1.7} \text{ mol/L} (= 10^{-2} \times 10^{0.3}) = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
中和点において、
 $\frac{4}{5}x \text{ [mol]} \times 1 + 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{5.0}{1000} \text{ L} \times 1$

$= 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times \frac{30}{1000} \text{ L} \times 1$

∴ $x = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$

よって、質量は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \times (29 \text{ g/mol}) = 3.1 \times 10^{-2} \text{ g}$

問6: 第1中和点のpH: 4.5 (d)

問7:

☆酸塩基の考察手順

(事前準備: イオン結晶は100%電離)

・まずは100%ある(おそう考える)イオン反応・矢印図の左上・右下

(塩・強酸/塩基)の電離・中和・弱酸/塩基遊離

・次に、微弱におこるサブ反応・矢印図の左下・右上

電離・加水分解・不均化反応

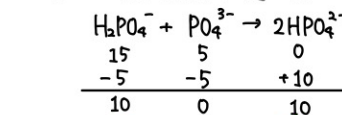
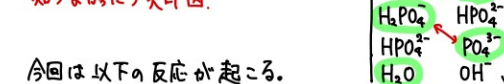
今回はメイン反応のみ:

・サブ反応に必要な、電離定数が与えられていない

・記号選択なので、大抵はOK

・不均化反応の逆反応だが、

知らなかったら矢印図。



4.5と9.5の間: あてはまるのは (c)

$$\frac{2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol}}{20 \times 10^{-3} \text{ g}} \times 100 = 50 \times 10 [\%]$$