



発展例題 8-2

【問題文】

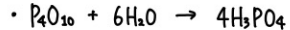
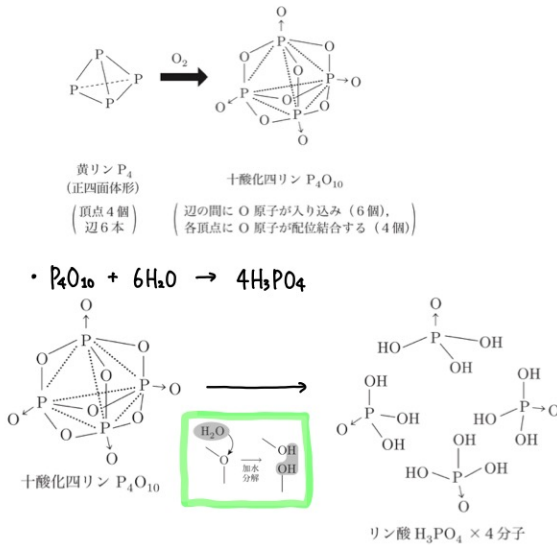
不純物を含むリン 100 mg を空气中で燃焼させると、<sup>(i)</sup>白色の粉末が得られた。この生成物を水に溶かして加熱、冷却後、メチルレッドを指示薬として加え、0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したが、誤って 39.0 mL を滴下してしまった。<sup>(ii)</sup>このとき、溶液の pH は 7.2 であった。そこで、この溶液を 0.20 mol/L の塩酸で滴定したところ、6.5 mL を滴下したところで溶液の色が黄から赤に変化した。

→ 滴定：微弱な反応は考えず、エ-スの式！

- (1) 下線部(i)のリンの化合物の化学式を記せ。また、この化合物中のリン 1 原子は、リン以外の原子何個と結合しているか。
- (2) 下線部(ii)の溶液中におけるリンを含むイオンの電離平衡の式を記せ。
- (3) 下線部(ii)の溶液に少量の塩酸を滴下しても、pH はほとんど変化しなかった。この理由を、溶液の pH とリンを含むイオンの電離平衡定数  $K$  との関係式を用いて説明せよ。
- (4) もとの試料におけるリンの純度を重量百分率で答えよ。ただし、不純物は滴定に影響を与えないものとする。必要があれば次の原子量を使うこと。

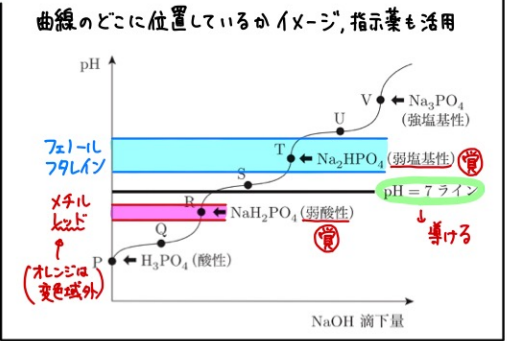
H = 1.0, O = 16, Na = 23, P = 31

(1) リン系の無機の知識



1 分子式:  $P_4O_{10}$ , 結合: 4 個

(2) ☆リン酸の滴定曲線



リン酸の場合、上図のようになる。  
今回は メチルレッド を使っているんで、R が目標  
⇒ 行きすぎた (S のあたりにいる)  
 $H_2PO_4^-$  と  $HPO_4^{2-}$  の間にいるので、  
 $H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$

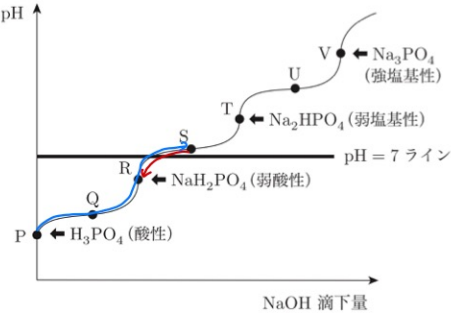
(3) リン酸の第 2 電離定数  $K_2$  として、

$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \Leftrightarrow [H^+] = \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} K_2$

ここで、HCl を少量加えて  $HPO_4^{2-} + H^+ \rightarrow H_2PO_4^-$  の反応を少量起こしても、もともと  $HPO_4^{2-}$  や  $H_2PO_4^-$  が多量であるため、 $\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$  の値は大きくは変化しない。

温度一定であれば  $K_2$  は一定であるので、pH や  $[H^+]$  も大きく変化しない。

(4) ☆99%の弱酸は、何%の酸として働いたか check



×「メチルレッド」を用いたまま滴定しているので、R が滴定終了点。リン酸は 1 価の酸としてはたさない。  
※ リンを扱うときは、 $P_4$  (黄リン) か P (ホリン) が気をつける！

$H_3PO_4$  :  $\alpha$  [mol] とすると、  
 $\alpha \text{ mol} \times 1 + 0.20 \text{ mol/L} \times \frac{6.5}{1000} \text{ L} \times 1$   
 $= 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{39.0}{1000} \text{ L} \times 1$   
・  $\alpha = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}$   
P 1 mol 中  $H_3PO_4$  は 1 mol 得られるので、  
 $\frac{31 \text{ g/mol} \times 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ g}} \times 100$   
 $\div 8.1 \times 10 \%$   
↑ 不純物の入ったリンなので変ではない？