



2020. 11. 20

化学の肝

「化学基礎」編

中和滴定と指示薬 東大の化学⑨

今回は、2013年度の東京大学「化学」の第1問Iの問題を扱いながら、酸・塩基や電離平衡について学んでいきましょう。

第1問

次のI、IIの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元素	H	C	N	O	Na	S
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	23.0	32.1

$$\log_{10} 2 = 0.30, \quad \log_{10} 3 = 0.48, \quad \log_{10} 5 = 0.70$$

I 次の文章を読み、問ア～カに答えよ。

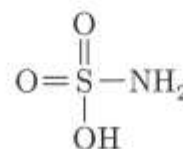
市販の水酸化ナトリウムは白色の小球状をしており、①湿った空気中に置いておくとその表面が濡れてくる。また空気中で速やかに二酸化炭素を吸収する。

日本薬局方によれば $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水酸化ナトリウム水溶液を調製する場合は、以下のよう手順で行うこととされている。

「水酸化ナトリウム約 42 g を量り水 950 mL に溶かす。これに ②水酸化バリウム 8 水和物飽和水溶液を沈殿がもはや生じなくなるまで滴下し、よく混ぜて密栓し、24 時間放置した後ろ過する。このろ液の濃度を次のような操作で決定する。乾燥したアミド硫酸 1.5 g 前後を精密に量り、新たに煮沸して冷却した水 25 mL に溶かす。これを上記の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する。」

③上記の手順で調整した水酸化ナトリウム水溶液を用いて、濃度不明の酢酸水溶液 100 mL を適当な pH 指示薬を用いて滴定したところ、20 mL で中和点に達することがわかった。

(注) アミド硫酸は右の構造式をもつ一価の酸である。



[問]

- ア 下線部①の現象を何と呼ぶか。
- イ 下線部②について、沈殿が生じる化学反応式を書き、なぜこのような操作が必要なのか 50 字から 100 字で記せ。
- ウ アミド硫酸 1.444 g を秤量して、問題文に示された手順に従い滴定したところ水酸化ナトリウム水溶液は 15.20 mL 必要であった。調製した水酸化ナトリウム水溶液の濃度を有効数字 3 桁で求めよ。
- エ 下線部③について、水酸化ナトリウム水溶液 10 mL を滴下した時点での pH を求めよ。ただし酢酸の電離定数を $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ とする。
- オ 電離定数 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ をもつ弱酸型の pH 指示薬 X がある。X の分子式を HA と表すと溶液中では下式のように電離している。
- $$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$$
- HA, A⁻ の濃度比が 0.1 以上 10 以下の範囲にあるときに色調の変化が肉眼でわかると仮定する。この pH 指示薬 X の色調の変化が肉眼でわかる pH の値の範囲を有効数字 2 桁で求めよ。
- カ 下線部③で記した滴定に pH 指示薬 X を用いることが適切かどうか、オの結果をもとにして理由とともに 50 字から 100 字程度で記せ。

【正答例及び解説】

今回の大問は、難易度で言うと「やや易」に分類されています。解けるようにしておきたい問題ばかりです。イの問題は、どこまで記述するかを深く考え過ぎると難しくなるかもしれません。

これまでもそうでしたが、今回の問題も、前の問題の答えが次の問題を解く鍵になっています。解いていくうちに謎が解明されていくような感覚で・・・解いていて面白いと思えるような問題だと私は感じました。(そこが、東京大学の問題の素晴らしいところです。)是非、そのような感覚を一人でも多くの中高生に味わってもらいたいものです。

【化学の計算について】

化学の計算のメインが“比例関係”であることは、ここまで演習を積んできた人であれば実感していることでしょう。通常の問題集の模範解答では、比例関係には触れずに、計算式だけが記してある場合が多いのですが、私はどのような比例関係が成立しているかをしっかりと理解した上で立式することをお勧めします。

それはなぜか？

難易度の高い問題になればなるほど解法の方針をしっかりと立てられるかが重要になってくる、つまり、なぜ、そのような式になるのか、どのような比例関係がそこに成立しているのかが大切になってくるからです。十分に考えず、パターンとして(暗記で)立式している人は“応用”が効きません。「論理的思考力」を身に付けるという意味でも、なぜ、そのような式になるのか、そこにはどのような比例関係が成立しているのかを、十分吟味しながら問題を解いてください。

化学の計算では、「そこにある比例関係は何か？」を常に意識して問題にあたる必要があります。

ア 【基本】酸・塩基や無機化学「アルカリ金属」で学習する内容です。 潮解 … (答)

イ 【知識・思考・表現】無機化学で学習する内容です。

問題文にある「このような操作」の内容を確認します。

① $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 飽和水溶液を沈殿が生じなくなるまで滴下する。

⇒ NaOH は空気中の CO_2 を速やかに吸収して Na_2CO_3 になります。したがって、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 飽和水溶液 (Ba^{2+}) を加えることにより、 CO_3^{2-} を BaCO_3 の沈殿として取り除くわけです。

② よく混ぜて密栓する。

⇒ 空気中の CO_2 を吸収して、新たな Na_2CO_3 の生成を防ぐために密栓をします。

③ 24 時間放置した後ろ過する。

⇒ この記述を見て、“沈殿の熟成のことだな”とピンとくる高校生がいたら、かなりのエキスパートであると言わなければならないでしょう。

生成した直後の沈殿はまだ粒子が小さいため、ろ過の際にその一部がろ紙の目を通り抜けてしまう可能性があります。したがって、それを防ぐために密栓の上、24 時間放置することで BaCO_3 の沈殿の粒子を十分な大きさに成長させてからろ過したということです。

“沈殿の熟成”の操作には、結晶の表面積を小さくすることにより、不純物の吸着を少なくするという効果もあります。

①～③の内容等についてどこまで記述すれば、出題者の意図に沿うものになるのかは難しいところですが、高校生の学習内容からすれば、最低限①については記述しておきたいところです。



理由：(例 1) 水酸化ナトリウムが空気中の二酸化炭素と反応して一部が炭酸ナトリウムに変化しているため、水中の炭酸イオンを、水酸化バリウムを加えて炭酸バリウムの沈殿として除くため。 … (答)

(例 2) 水酸化ナトリウムが空気中の二酸化炭素を吸収して生じた炭酸ナトリウムを、水酸化バリウムを加え、炭酸バリウムにしてろ過で除くため、密栓をして二酸化炭素が入ってくるのを防ぎ、24 時間放置して沈殿の大きさを成長させる。 … (答)

ウ 【基本】

ここで大事なことは、「アミド硫酸」という初めて見る物質にビビったりしてはいけないということです。設問を見ればわかるように、“中和滴定”つまり、中和反応の量関係に関する問題ですから、ここで必要なことは何でしょうか？

そうです。酸・塩基それぞれの「価数」「モル濃度」「体積」だけなのです。(それらの中の一つをこれから求める。)

つまり、アミド硫酸について必要な情報は「1 価の酸」であること、それだけです。(1 価の酸であることは、問題文中に示されています。)

《立式 1》化学の計算は、ほぼ「比例関係」であることは、演習問題をある程度取り組んでいる人であれば気づいているはずです。ここでも、あえて比例式で立式してみます。

中和反応の場合は、「価数」から「モル比」がわかります。

ここで、アミド硫酸の分子量は $\text{HSO}_3\text{NH}_2 = 97.1$ より

$$\left(\begin{array}{ccc} \text{酸} & & \text{塩基} \\ 1 \text{ 価} & & 1 \text{ 価} \\ \downarrow & & \downarrow \\ 1 & [\text{mol}] : & 1 & [\text{mol}] \\ = & \frac{1.444}{97.1} & [\text{mol}] : & x & [\text{mol/L}] \times & \frac{15.20}{1000} & [\text{L}] \end{array} \right)$$

$$\therefore x = 0.9783 \doteq \underline{0.978} [\text{mol/L}] \quad \dots (\text{答})$$

酸 A 価	塩基 B 価
B [mol]	A [mol]
= [mol/L] × [L]	: [mol/L] × [L]

よって

$$A [\text{価}] \times [\text{mol/L}] \times [\text{L}] = B [\text{価}] \times [\text{mol/L}] \times [\text{L}]$$

《立式2》酸の「価数」×「モル濃度」×「体積」＝塩基の「価数」×「モル濃度」×「体積」
 の関係に、数値を代入します。「モル濃度」×「体積」を「mol」で置き換えてももちろんよい。

$$1 [\text{価}] \times \frac{1.444}{97.1} [\text{mol}] = 1 [\text{価}] \times x [\text{mol/L}] \times \frac{15.20}{1000} [\text{L}]$$

$$\therefore x = 0.9783 \doteq \underline{0.978} [\text{mol/L}] \quad \dots (\text{答})$$

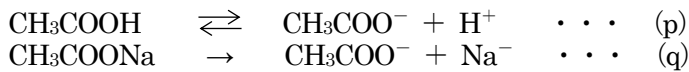
エ 【基本】 このシリーズで緩衝溶液に関する問題を扱うのは2回目です。

緩衝溶液について、基礎から学ぼうという人は、次の問題の該当箇所を確認してください。

化学の肝1-X「酢酸の中和反応(電離平衡)、緩衝溶液、塩の加水分解とpH計算」東大の化学(7)

下線部③より、NaOH水溶液を20mL加えると中和点に達することから、10mL加えた時点では、酢酸が半分中和された緩衝溶液になっていることがわかります。

「半分中和された緩衝溶液」でピンとこなければならぬことがありましたが、覚えているでしょうか。



そう、上の(p)式、(q)式において、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が成立するという事です。

したがって、酢酸の電離定数 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ から次の関係を導くことができます。

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_a$$

よって、求めるpHは、

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a = -\log_{10}(1.8 \times 10^{-5}) = -\log_{10}(2 \times 3^2 \times 10^{-6}) = 6 - \log_{10} 2 - 2\log_{10} 3 \\ &= 4.74 \doteq \underline{4.7} \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

オ 【思考】

ポイントは、「HA、A⁻の濃度比が0.1以上10以下の範囲にあるとき」をどのように理解し、どのように表せばよいかです

たとえば、濃度比を $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ とすると、次のように表すことができます。
 (濃度比は $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ とおいても結果は同じです。)

$$0.1 \leq \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \leq 10 \quad \dots \textcircled{1}$$

また、この指示薬Xの電離定数 K_a は次のようになります。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (= 4.0 \times 10^{-4} [\text{mol/L}])$$

この式から、 $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = K_a/[\text{H}^+]$ なので、①式は次のように表すことができます。

$$0.1 \leq \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \leq 10 \quad \dots \textcircled{1}'$$

したがって、

- ・濃度比が0.1のときの $[\text{H}^+]$ は、 $[\text{H}^+] = K_a/0.1 = 4.0 \times 10^{-4}/0.1 = 4.0 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$
- ・濃度比が10のときの $[\text{H}^+]$ は、 $[\text{H}^+] = K_a/10 = 4.0 \times 10^{-4}/10 = 4.0 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$

ここで、それぞれのpHを求めると、

- ・ $\text{pH} = -\log_{10}(4.0 \times 10^{-3}) = 3 - 2\log_{10} 2 = 3 - 2 \times 0.30 = 2.4$
- ・ $\text{pH} = -\log_{10}(4.0 \times 10^{-5}) = 5 - 2\log_{10} 2 = 5 - 2 \times 0.30 = 4.4$

よって、求めるpHの範囲は、 $\underline{2.4 \leq \text{pH} \leq 4.4}$ … (答)

カ 【思考・表現】

エから、酢酸を半分中和した時点の pH は 4.7 であり、オで求めた pH 指示薬 X の変色域 $2.4 \leq \text{pH} \leq 4.4$ を越えていることがわかる。したがって、この pH 指示薬 X はこの滴定には適さない。 … (答)

最後に、東大化学を攻略する際に大切な点を確認しておきます。

- ① 高校化学の内容がほぼ完璧に身に付いている。(教科書傍用問題集の問題が解ける力が身に付いている。)
- ② 設問で与えられた文章を読み解く力(読解力)が身に付いている。
※初見でみる説明を論理的に読み解く力、実験操作による条件の変化を的確に処理する力など
- ③ 計算力を含め、問題を処理するスピードが身に付いている。

以上のことは、ほかの難関大学と呼ばれる大学でも同様ですが、東大理科の場合には、次の点も大切です。

- ④ 途中過程をどの程度記すかなどを含め、論理的な表現力を踏まえた答案のつくり方が身に付いている。
(解答用紙がレポート用紙のような様式なので。(設問毎の解答欄がない。))