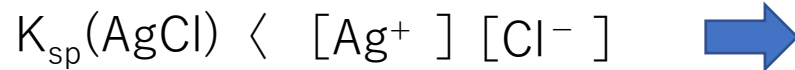
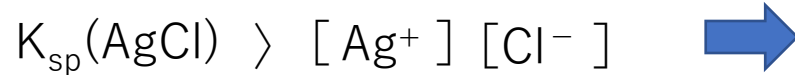


(i) すでに沈殿がある場合



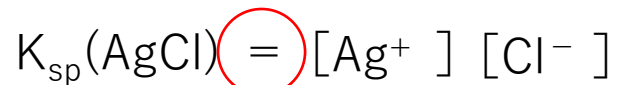
沈殿が生じる



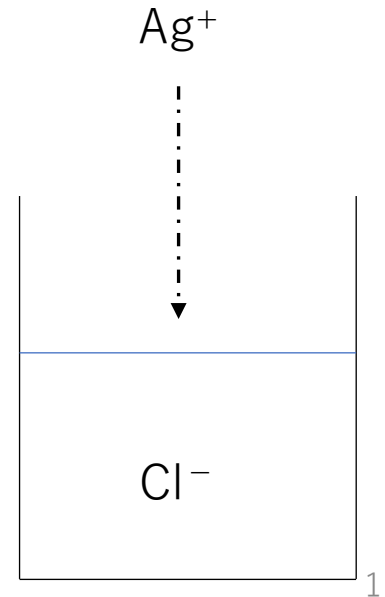
沈殿が生じない

計算によって予想ができる！

(ii) 一方のイオンを加えていく場合



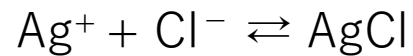
ギリギリ沈殿していない



モール法

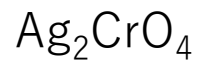


塩化物イオン濃度の簡単な測定法



白色沈殿

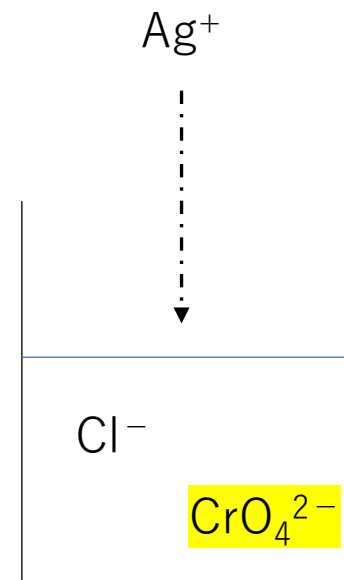
滴定の終点



赤褐色沈殿

問題になるのは・・・

- (i) Ag_2CrO_4 が生じた時が本当に滴定の終点として良い？
- (ii) 塩化物イオン濃度はどのように求めるのか？
- (iii) Ag_2CrO_4 が生じた時に実は Ag^+ と Cl^- の濃度が違う？



セミナー問題集
化学基礎+化学

338

セミナー問題集
化学基礎+化学 338

塩化銀の溶解度積を $1.7 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ ，クロム酸銀の溶解度積を $1.1 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ ， $\sqrt{1.7}=1.3$ ， $\sqrt{11}=3.3$ として，次の各問いに答えよ。

(1) $1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ の塩化物イオンと $1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ のクロム酸イオンが含まれている混合溶液100mLに，硝酸銀水溶液を徐々に加えた。ただし，このときの体積変化は無視できるものとする。

(a) 塩化銀，クロム酸銀を沈殿させるために必要な Ag^+ の濃度をそれぞれ求めよ。

$$\begin{array}{ccc} \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{1.7 \times 10^{-10}} = \frac{[\text{Ag}^+]}{1.7 \times 10^{-8} [\text{mol/L}]} \times \frac{[\text{Cl}^-]}{1.00 \times 10^{-2}} & & \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{1.1 \times 10^{-12}} = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{3.3 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]} \times \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{1.00 \times 10^{-3}} \\ \downarrow & & \downarrow \\ 1.7 \times 10^{-8} [\text{mol/L}] & < & 3.3 \times 10^{-5} [\text{mol/L}] \end{array}$$

塩化銀の方がクロム酸銀より先に沈殿する！

(b) クロム酸銀の沈殿が生成しはじめるときの、塩化物イオンの濃度を求めよ。

$$\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{1.1 \times 10^{-12}} = \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]}{1.00 \times 10^{-3}}$$



$$\frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{1.7 \times 10^{-10}} = \frac{[\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]}{5.15 \times 10^{-6} [\text{mol/L}]}$$



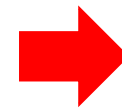
$$5.15 \times 10^{-6} [\text{mol/L}]$$

$$\frac{\text{滴定後の } [\text{Cl}^-]}{\text{はじめの } [\text{Cl}^-]} = \frac{5.15 \times 10^{-6}}{1.00 \times 10^{-2}} \times 100 = 0.0515[\%]$$

Ag₂CrO₄が生じた時




塩化物イオンはほとんど沈殿している



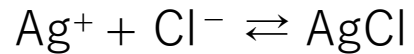
滴定の終点として良い

(2) ある濃度の食塩水10.0mLをとり，水を加えて50.0mLとした。ここへ少量のクロム酸カリウム水溶液を加え，0.100mol/Lの硝酸銀水溶液で滴定したところ，13.5mLを要した。

(a) この滴定の終点はどのようにして知ることができるか。

(1)より  赤褐色のクロム酸銀の沈殿の析出で滴定の終点が変わる。

(b) 食塩水のモル濃度を求めよ。



(加えたAg⁺のmol) = (溶液中のCl⁻のmol)

$$\frac{0.100(\text{mol/L}) \times 13.5(\text{mL})}{10(\text{mL})} = 0.135[\text{mol/L}]$$

- (c) ちょうど滴定の終点でクロム酸銀の沈殿が析出しはじめるには、
クロム酸イオンは何mol含まれていなければならないか。
ただし、終点での全液量は64.0mLとする。

$$\underline{[Ag^+]} = \underline{[Cl^-]}$$

実際には(1)の(b)より
クロム酸銀の沈殿が生じた時の

$$\underline{[Ag^+]} \neq \underline{[Cl^-]}$$

$$\underline{K_{sp}(AgCl)} = \underline{[Ag^+]} \underline{[Cl^-]}$$

$$1.7 \times 10^{-10}$$



$$\underline{K_{sp}(Ag_2CrO_4)} = \underline{[Ag^+]^2} \underline{[CrO_4^{2-}]}$$

$$1.1 \times 10^{-12}$$



$$6.47 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$$

滴定の終点で $6.47 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$ にするのは難しい

$[CrO_4^{2-}]$ (黄色) が濃いと終点が見づらい

塩化物イオン濃度の簡単な測定法

$$6.47 \times 10^{-3} \times \frac{64.0}{1000} = 4.14 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

必要があれば、以下の数値を用いよ。

原子量 H : 1.00 C : 12.0 N : 14.0 O : 16.0 Na : 23.0 K : 39.0 Cl : 35.4

Cr : 52.0 Ag : 108

対数値 $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$

平方根 $\sqrt{2} = 1.41$ $\sqrt{10} = 3.16$

[I] 図の実線と点線は、0.010 mol/L の Cl^- を含む水溶液と 0.0010 mol/L の CrO_4^{2-} を含む水溶液にそれぞれ Ag^+ が加えられたときの Ag^+ 濃度 $[\text{Ag}^+]$ [mol/L] と陰イオン濃度 $[\text{X}]$ [mol/L] の関係を示したものである。ここで、X は Cl^- または CrO_4^{2-} である。

例えば、0.010 mol/L Cl^- 溶液において $[\text{Ag}^+]$ が A 点の濃度よりも低いときは、 AgCl の沈殿は生じないため $[\text{Cl}^-]$ が 0.010 mol/L に保たれる。 $[\text{Ag}^+]$ が A 点の濃度に達すると AgCl 沈殿が生じはじめ、さらに Ag^+ が加えられると AgCl 沈殿が生成することによって液相の $[\text{Cl}^-]$ が低下する。したがって、図の線分 AB は AgCl 沈殿と溶液が平衡状態にあるときの $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ の関係を表している。同様に CrO_4^{2-} 溶液に Ag^+ を加えていくと、 $[\text{Ag}^+]$ が C 点の濃度よりも低いときは $[\text{CrO}_4^{2-}]$ が 0.0010 mol/L に保たれるが、C 点の濃度を越える量の Ag^+ が加えられると Ag_2CrO_4 沈殿が生成して $[\text{CrO}_4^{2-}]$ が低下する。

これらの沈殿生成平衡を利用して溶液中の Cl^- 濃度を滴定によって求めることができる。いま、生理食塩水をホールピペットで 5.0 mL とり、0.50 mol/L K_2CrO_4 溶液 \boxed{x} mL と純水 20.0 mL を加えた。ここに 0.020 mol/L AgNO_3 水溶液を (ア) ビュレット から滴下し、滴定溶液中の (イ) 沈殿の色が変化したところ を終点とした。以下の問いに答えよ。なお、数値の答えはすべて有効数字 2 桁で求めること。

問 1 AgCl と Ag_2CrO_4 の溶解度積をそれぞれ求めよ。単位も書くこと。

問 2 0.010 mol/L の Cl^- と 0.0010 mol/L の CrO_4^{2-} が共存する溶液に Ag^+ を加えていくと AgCl が先に沈殿しはじめる。さらに Ag^+ を加えていき Ag_2CrO_4 の沈殿が生成しはじめたとき、元々溶けていた Cl^- の全物質量の何%が溶液中に残っているか。

問 3 Cl^- を含む溶液に、溶液中の Cl^- と等しい物質量の Ag^+ が加えられて AgCl の沈殿が生じたとき、平衡状態で溶液中の $[\text{Ag}^+]$ は何 mol/L になるか。

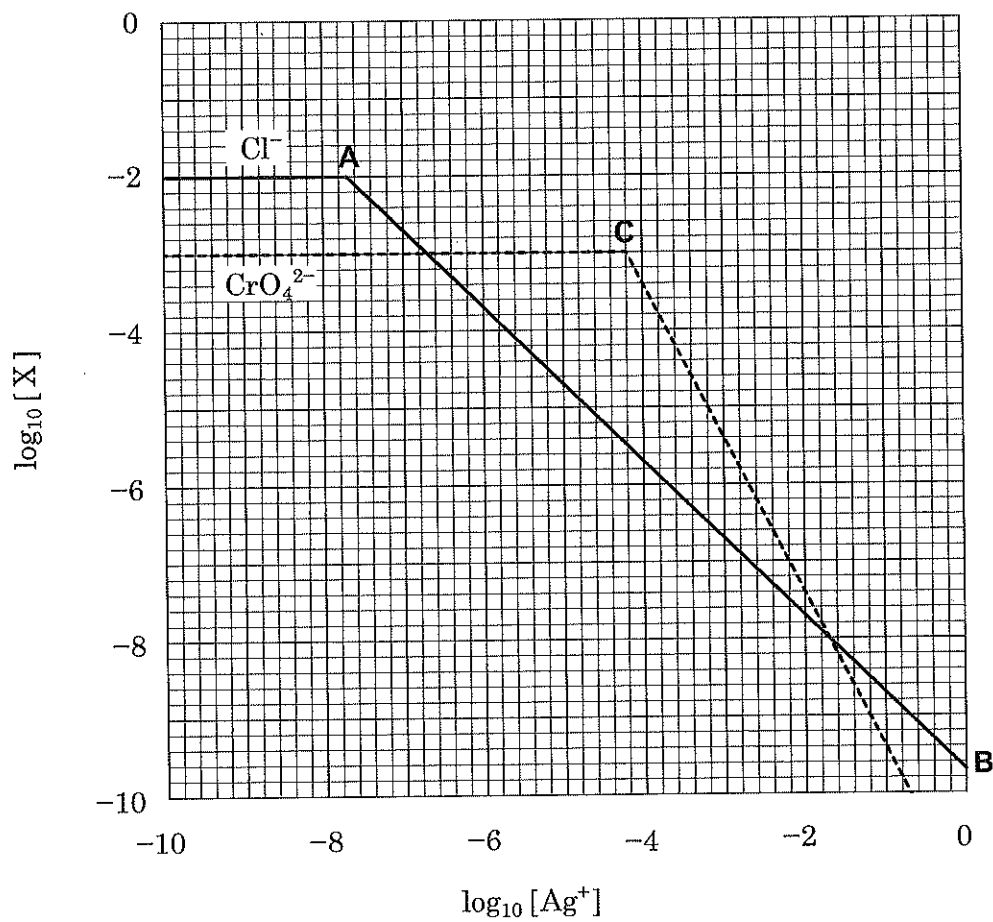


図 沈殿生成平衡における Ag^+ 濃度と陰イオン濃度の関係
 X: Cl^- (0.010 mol/L) または CrO_4^{2-} (0.0010 mol/L)
 () 内は初濃度

問 4 問 3 で求めた $[\text{Ag}^+]$ になったときに Ag_2CrO_4 の沈殿が生成しはじめるためには、溶液の $[\text{CrO}_4^{2-}]$ は何 mol/L である必要があるか。

問 5 下線(ア)では褐色ビュレットを用いるべきである。その理由を述べよ。

問 6 下線(イ)では沈殿は何色から何色に変化するか。

問 7 生理食塩水中の Cl^- 濃度の正しい滴定値を得るために、空欄中の x に最も適した値を求めよ。ただし、生理食塩水の NaCl 濃度を 9.00 g/L とする。

問 8 CrO_4^{2-} を共存させて Cl^- を Ag^+ で滴定する際、(1)～(3)のような試料溶液をそのまま滴定すると正しい結果が得られない。その理由をそれぞれ述べよ。

- (1) HNO_3 によって強酸性になっている試料溶液
- (2) NaOH によって強アルカリ性になっている試料溶液
- (3) NH_3 によってアルカリ性になっている試料溶液

化 学 (問題用紙 1)

問題用紙は 4 枚ある

必要があれば、次の値を使用せよ。気体定数 $R = 8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{K} \cdot \text{mol})$, アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$, $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$, 1気圧 = $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 標準状態は (0°C , 1気圧), 原子量 $\text{H} = 1.0$, $\text{C} = 12.0$, $\text{N} = 14.0$, $\text{O} = 16.0$, $\text{Na} = 23.0$, $\text{Cl} = 35.5$, $\text{Cr} = 52.0$, $\text{Ag} = 108$, $\sqrt{1.8} = 1.34$, $\sqrt{2} = 1.41$

I 次の問(1), 問(2)に答えよ。

問(1) モール法に関する次の文章を読み、以下の設問(a)~(e)に答えよ。有効数字は3桁とする。

水溶液中の塩化物イオン含有量を、硝酸銀水溶液を用いて沈殿滴定する際に、クロム酸カリウムを指示薬として用いる方法をモール法という。この際生じる塩化銀の溶解度は極めて小さく、塩化物イオンを定量できる。また滴定の終点を求めるために指示薬としてクロム酸カリウム水溶液を少量添加する。これは、当量点を過ぎて過剰の銀イオンと反応して生じるクロム酸銀の暗赤色沈殿の生成を終点とするためである。いま、塩化銀およびクロム酸銀の溶解度積 K_{sp} をそれぞれ、 $1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ および $3.6 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ とし、最初の塩化物イオン濃度を $[\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ とする。滴定を開始するとまず塩化銀の白色沈殿が生じる。さらに滴定を続け、塩化銀の新たな沈殿が生じない当量点近傍での銀イオン濃度は、塩化物イオン濃度に等しく (ア) mol/L となり、この銀イオン濃度でクロム酸銀の暗赤色沈殿を生成するには、クロム酸イオンの濃度は (イ) mol/L となる。ただしこの濃度では、クロム酸カリウムの黄色が濃く、暗赤色の発色を認めるのが困難なため、通常それより薄い濃度の試薬を用いる。そこで、クロム酸イオンの濃度を $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ とした場合、暗赤色沈殿が生成する時の銀イオン濃度は (ウ) mol/L となり、当量点の値よりやや多くなる。この誤差のほか、着色を認めるまでの個人差をなくするために通常ブランク試験を行い、それを終点の値より差し引くことにより、正確な当量点の値を求めることができる。

このモール法を用いて、市販の減塩醤油中の塩分濃度を決定するために次の実験を行った。

(実験) 0.1 mol/L 塩化ナトリウム標準溶液から 20.0 mL をホールピペットを用いてビーカーに移し、 0.1 mol/L のクロム酸カリウム水溶液を 1.0 mL 加えた。この溶液を、約 0.1 mol/L の硝酸銀水溶液を用いて滴定したところ、暗赤色の着色を認めるまでに 18.75 mL を要した。次に、減塩醤油を 20.0 倍に薄めた溶液から 20.0 mL をビーカーに移し、この硝酸銀水溶液を用いて同様に滴定したところ、暗赤色の着色を認めるまでに 13.25 mL を要した。なお減塩醤油の代わりに水を用いてブランク試験を行ったところ、同様の暗赤色の着色を認めるまでに 0.05 mL を要した。

- 塩化銀およびクロム酸銀の溶解度積 K_{sp} を表す式を書け。
- 上記説明文中の空欄 (ア), (イ), (ウ) に適切な式および数値を入れよ。
- この実験で用いた硝酸銀水溶液のモル濃度はいくらか。
- 減塩醤油を 20.0 倍に薄めた溶液中の塩化物イオンのモル濃度はいくらか。
- この減塩醤油の密度を 1.12 g/mL として、この減塩醤油中の塩化物イオンの含有量 (質量パーセント濃度) を求めよ。

問(2) 種々の酸化物に関する次の(a)~(e)の文章において、下線部A~Gの反応を化学反応式で表わせ。

- A 二酸化ケイ素は塩酸や硫酸には溶けないが、Aフッ化水素酸には溶ける。
- B 二酸化硫黄は酸化剤としても還元剤としても作用し、B前者の例は硫化水素との反応で見られ、C後者の例は硫酸酸性下の過マンガン酸カリウム水溶液との反応で見られる。
- C 二酸化炭素を石灰水に通じると白く濁るが、Cさらに通気を続けると透明な溶液になる。
- D E酸化マンガン (IV) 存在下で塩素酸カリウムを加熱すると分解する。
- E F二酸化窒素は銅と濃硝酸との反応で得られるが、銅と希硝酸との反応では一酸化窒素が得られる。これは、希硝酸との反応では反応速度が遅く、G生じた二酸化窒素が水と反応して一酸化窒素を生じるからである。

- Ⅱ 次の文章を読んで、問1～5に答えなさい。なお、 AgCl の溶解度積 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.80 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ 、 Ag_2CrO_4 の溶解度積 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 4.00 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ 、 $\sqrt{1.80} = 1.34$ とする。(配点19点)

食品などに含まれる塩分濃度を測定する方法の一つに、沈殿滴定法があげられる。沈殿滴定とは、目的物質の沈殿反応を利用して定量する手法である。水溶液中の塩化物イオンを定量する沈殿滴定法の一つにモール法がある。塩化物イオンを含む水溶液中に硝酸銀 AgNO_3 水溶液を滴下していくと、塩化銀 AgCl の沈殿が生成する。モール法では、指示薬としてクロム酸カリウム K_2CrO_4 水溶液を少量加えて滴定を行う。

このモール法を用いて市販のしょう油中の塩分濃度を定量した。ホールピペットを用いて市販のしょう油を水で50倍にうすめた水溶液(A液)を15.0 mL量り取りコニカルビーカーに入れた。そこに $2.85 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の K_2CrO_4 を含む微量の水溶液を加えた。このとき溶液の色はうすい黄褐色であった。さらにビュレットを用いて $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の AgNO_3 水溶液(B液)を1滴滴下して、しばらくかくはんすると 色の不溶物のために溶液がうすくにごった。

ここで、この溶液がうすくにごった現象について以下のように考察した。仮にB液1滴($3.00 \times 10^{-2} \text{ mL}$ とする)をA液15.0 mLに加えた時に沈殿ができていなければ、コニカルビーカー中の溶液の Ag^+ 濃度は mol/L である。実際には溶液が不溶物のためににごったことから、A液中の Cl^- 濃度は少なくとも mol/L 以上であったと考えられる。この場合、 K_2CrO_4 水溶液および滴下による溶液全体の体積変化を無視できるものとする。

さらにA液にB液を滴下しつづけるとにごりが増していった。B液を13.5 mL滴下したときにうすい暗赤色の Ag_2CrO_4 の沈殿が生成し、かくはんしても沈殿の色が変わらなかったため、これを終点とした。

この値をもとに Cl^- 濃度を求めるため、次のように考察した。A 液 15.0 mL 中の Cl^- の物質量と Ag^+ の全物質量が等しくなるように B 液を滴下したとき、コニカルピーカー中の Cl^- 濃度は $\boxed{\text{④}}$ mol/L、 Ag^+ 濃度は $\boxed{\text{⑤}}$ mol/L である。一方 Ag_2CrO_4 の沈殿が生成するときの溶液中の Ag^+ 濃度は $\boxed{\text{⑥}}$ mol/L と計算できる。このとき⑥の値は⑤の値より {大き・小さ}く、 AgCl の沈殿生成がほぼ完了した後に暗赤色の Ag_2CrO_4 沈殿が生成されることがわかるため、滴定終点が判別できたと考えられる。

問 1 硝酸銀 AgNO_3 水溶液の性質について次のア～カのうち正しいものをすべて選択し、記号で答えなさい。

ア. 白金板を入れると、表面に樹状結晶が生成する。

イ. 硫化水素を通すと黒色の沈殿を生成する。

ウ. 希塩酸を加えると白色の沈殿が生成するが、これを加熱するとおおよそ溶解する。

エ. アンモニア水を少量加えると沈殿が生成するが、さらに加え続けると沈殿が溶解する。

オ. ハロゲン化物イオンのカリウム塩を含む水溶液をそれぞれ加えると、いずれも沈殿を生成する。

カ. 2 枚の白金板を電極にして電気分解すると、陽極からは主に気体が発生する。

問 2 ①には色の名前が入る。何色が答えなさい。

問 3 ②～⑥に入る数値を求め、有効数字 3 桁で答えなさい。

問 4 下線(a)に当てはまることばを{ }から選びなさい。

問 5 この市販のしょう油 15.0 mL 中に含まれる塩分の質量は何 g であったか。有効数字 3 桁で答えなさい。ただし、 Cl^- はすべて NaCl 由来であるとする。