

解説と解答例

私たちが住む地球が「水の惑星」と別称されるように、地球の水圏環境は生物にとって重要である。また、私たち自身の体の約 70%は水が占める。水溶液は私たちにとって、最も身近で、最も重要なものと言える。水溶液中には、種々のイオンや分子（これらを化学種と総称する）が共存しており、それらの間で複数の化学平衡が同時に成り立っている。生命の維持のために、体温や体液の pH などが一定に保たれること、いわゆる、ホメオスタシス（恒常性）は重要な性質であるが、化学平衡はこれにも寄与していると考えられる。私たちの血液はほぼ pH7.40 に保たれている。この値は血液中の種々の化学種の間での酸塩基平衡の結果と考えるべきであろう。

本実験では、比較的単純な、難溶性の塩の溶解平衡を取り扱っている。水溶液中に共存する化学種によって、どんな影響を受けるのかを、実験結果から考察しようとするものである。

難溶性の塩として、シュウ酸バリウムを対象としている。シュウ酸とバリウム塩について少し触れることにしよう。シュウ酸（蓼酸）はカタバミ、スイバ（スカンポ）など、様々な植物に含まれている。その英語名、oxalic acid は 18 世紀にカタバミ（Oxalis）から単離されたことに由来する。ホウレンソウはシュウ酸を多く含む野菜として知られている。シュウ酸は体内のカルシウムイオンなどと難溶性の塩を形成し、結石の原因となる。尿路結石の約 3/4 はシュウ酸カルシウムであると言われる。

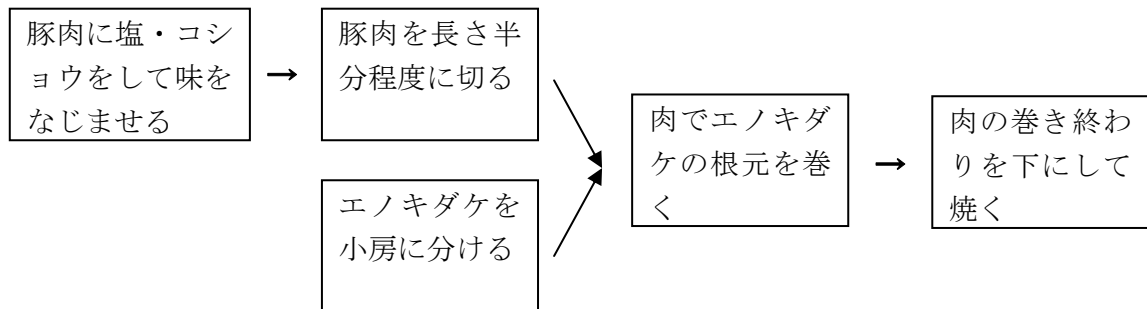
バリウムイオンは有害性が高く、摂取しないように注意しなければならない。ところが、バリウム塩が人体内で使われることがある。胃などの消化管の X 線撮影のための造影剤として使われる硫酸バリウム製剤である。硫酸バリウムの溶解度積はきわめて小さく、胃液などに溶解し難く、消化管に吸収されないのが使われる理由である。

本実験では、バリウムイオンの定量に EDTA を配位子とするキレート滴定を採用している。キレートという名称ははさみを意味するギリシャ語に由来する。二つのはさみでおむすびをもつカニの姿を想像してみよう。おむすびが金属イオンでカニが配位子である。カニのはさみは配位結合のために電子対を供する原子団で配位基と呼ばれる。複数の配位基をもつ配位子が金属イオンに配位結合して形成される錯体をキレートあるいはキレート化合物と呼んでいる。

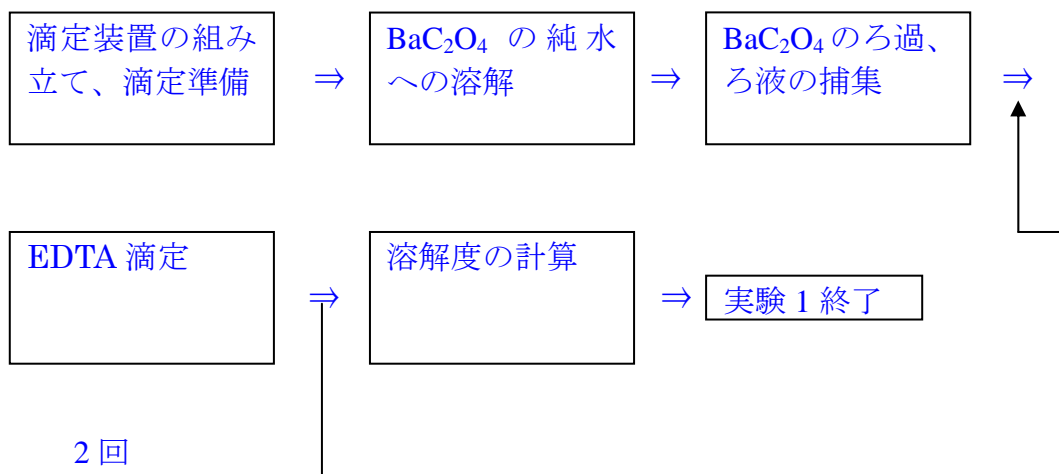
以下に、解答例を示す。

問 1. 実験内容をよく理解し、工夫しながら実験を進めるために、実験全体の流れ図を作成しなさい。流れ図とは参考例に示すようなものである。

(参考例：豚バラ肉のエノキダケ巻き調理法)



実験 1



実験 2 以下、省略

問 2. 実験 1 について、設問に答えなさい。

(1) 純水中でのシュウ酸バリウムの溶解平衡を化学反応式で表しなさい。



(2) 実験 1 の下線部①の操作は何のために行うのか、簡潔に答えなさい。

知りたいのは、溶解した BaC_2O_4 の濃度 (= 遊離した Ba^{2+} の濃度) である。溶液中に浮遊する BaC_2O_4 小粒子中の Ba^{2+} が滴定時に EDTA と反応すると (錯形成すると)、正の誤差を生ずる。滴定時に溶液中に遊離する Ba^{2+} が EDTA と反応し、消費されると、上記の溶解反応 (2) が右に進み、 BaC_2O_4 小粒子の一部が溶解することになる。

(3) 下線部②に記述されているように、この滴定では、必ずしも終点判定が容易ではない。より正確に滴定終点を決めるために、工夫あるいは配慮したことがあれば、簡潔に記述しなさい。

ろ液の代わりに純水 5mL を三角フラスコに入れ、さらに、エタノール 5 mL、0.1 mol/L KOH 溶液 2 滴、PC 指示薬 3 滴を添加した溶液を作る。この溶液をブランク溶液という。EDTA 溶液を滴下しながら、滴定液とブランク溶液の色と見比べ、ブランク溶液の色を滴定の終点とする。

(4) 実験 1 の観測値を表の空欄に記入しなさい。

0.0010 mol/L EDTA の滴下量 (小数点以下 2 けたまで読むこと)

	はじめの読み	終点の読み	滴下量 (mL)
1 回目	0.01	1.44	1.43
2 回目	1.46	2.93	1.47
平均値			1.45

(5) 式 (1) に示すように、 Ba^{2+} は等モルの EDTA と反応する。滴定の終点までに要した EDTA 溶液の滴下量 (mL) から、採取した溶液中の $[\text{Ba}^{2+}]$ 、すなわち、シュウ酸バリウムの溶解度 (mol/L) を計算しなさい。

反応式 (1) より、 Ba^{2+} のモル数 = 滴下した EDTA のモル数

$$[\text{Ba}^{2+}] \times 5.0 \times 10^{-3} = 0.0010 \times 1.45 \times 10^{-3}$$

$$\therefore [\text{Ba}^{2+}] = 2.90 \times 10^{-4} \doteq 2.9 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

したがって、 BaC_2O_4 の溶解度 = 2.9×10^{-4} (mol/L)

$$\text{溶解度} \quad \underline{\quad 2.9 \times 10^{-4} \quad} \text{ mol/L}$$

(6) シュウ酸バリウムの溶解度積を計算しなさい。ただし、条件 A、B では、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の加水分解は無視できる。

反応式 (2) で示される溶解平衡の溶解度積 K_{SP} は次式で表される。

$$K_{\text{SP}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の加水分解を無視すると、 $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$

$$\therefore K_{\text{SP}} = [\text{Ba}^{2+}]^2 = (2.90 \times 10^{-4})^2 \doteq 8.4 \times 10^{-8} \quad (\text{mol/L})^2$$

問 3. 実験 2 について、設問に答えなさい。

(1) 1 つ目の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液を使つての実験の結果を整理しなさい。

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液の濃度 0.005 mol/L

0.0010 mol/L EDTA の滴下量

はじめの読み	終点の読み	滴下量 (mL)
0.02	0.58	0.56

シュウ酸バリウムの溶解度の計算

計算過程省略

溶解度 1.1×10^{-4} mol/L

(2) 2 つ目の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液を使つての実験の結果を整理しなさい。

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液の濃度 0.001 mol/L

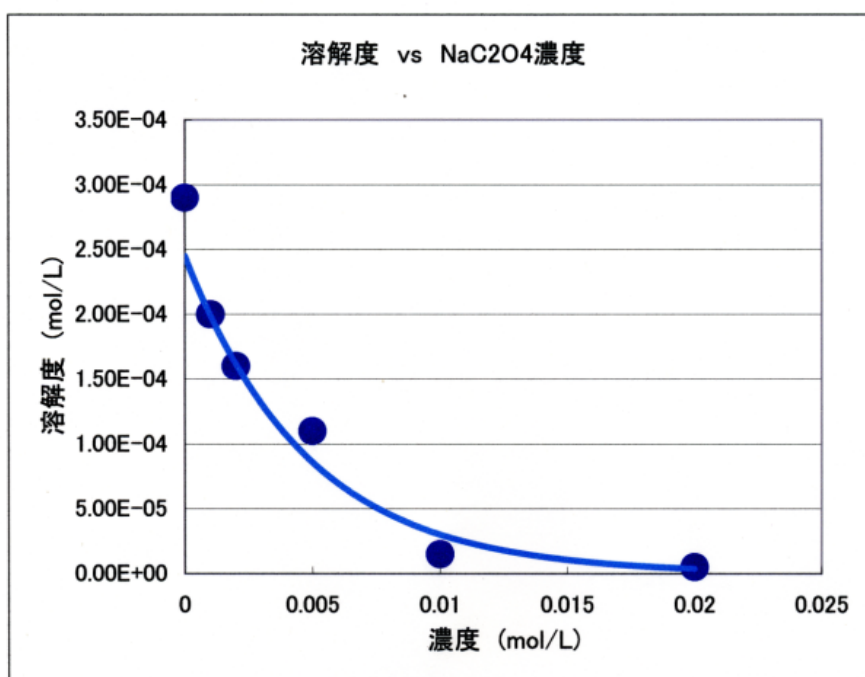
0.0010 mol/L EDTA の滴下量

はじめの読み	終点の読み	滴下量 (mL)
0.78	1.77	0.99

シュウ酸バリウムの溶解度の計算
計算過程省略

溶解度 2.0 × 10⁻⁴ mol/L

(3) 実験 2 の結果をグラフに描きなさい。



(4) 条件 A、B の結果を比較し、結果の違いがどんな理由によるのか、考察しなさい。

反応式 (2) で示される溶解平衡の溶解度積 K_{SP} は次式で表される。

$$K_{SP} = [\text{Ba}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

BaC_2O_4 の溶解度を s (mol/L) とすると、

$$[\text{Ba}^{2+}] = s, [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s + C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \quad (C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{ は } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 溶液の濃度})$$

条件 B では、条件 A に比べて、 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ が大きくなる (言うまでもなく、条件 A では $C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0$)。 K_{SP} は定数であるので、 $[\text{Ba}^{2+}] = s$ が小さくなる。

$$\text{(ところで、} s \ll C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{ のときは } K_{SP} = s(s + C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \approx sC_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$\therefore s = K_{SP} / C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

したがって、 $C_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ が大きくなると、反比例して s が小さくなる。)

問4. 実験3について、設問に答えなさい。

(1) 実験3で観測された結果を記述し、条件AとCのどちらがシュウ酸バリウムの溶解度を高くしたか、判定しなさい。

溶液(i)のほうが溶液(ii)より濃い赤紫色を呈した、この色はBa-PC錯体に起因するので、条件Cの方が遊離の Ba^{2+} の濃度が高かったことを意味する。すなわち、条件Cの方が BaC_2O_4 の溶解度を高くしたことになる。

(2) シュウ酸は二価の酸である。解離平衡を化学反応式で表しなさい。



(3) 条件AとCについて、(1)で判定した溶解度になった理由を考察しなさい。

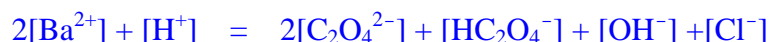
条件Cでは、塩酸の添加によって、溶液のpHが低下しているので、反応(4) (または、反応(5))が左に進み、 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ が減少する。その結果、溶解度積の関係から、 $[\text{Ba}^{2+}]$ が増加する。すなわち、 BaC_2O_4 の溶解度が増加することになる。

(4) 実験3で捕集したろ液中に含まれるイオンを全て挙げなさい。



(5) (4)で挙げたイオンの濃度の間にはどんな関係があるか、等式で示しなさい。また、等式の根拠を簡単に記述しなさい。

溶液は全体として電氣的に中性である。すなわち、溶液内の正の電荷量の総和と負の電荷量の総和は等しい。このことから、次式が得られる。



(6) 滴定を利用せずに、条件 C におけるシュウ酸バリウムのおよその溶解度を評価するためにどのような方法をとればよいか、実験の手順を説明しなさい。ただし、電子天秤以外の分析機器（測定機器）は利用できないものとする。

溶液 (i) のほうが溶液 (ii) より色が濃いので、溶液 (ii) のサンプル瓶に条件 A のろ液を滴々添加し、そのたびに振り混ぜ、溶液 (i) の色と比べて、ほぼ同じ濃さになるまで操作を繰り返す。添加した液滴の数を比べると、条件 C のろ液が A のろ液の何倍の濃度かおよその推定ができる。実験 1 で A のろ液の $[\text{Ba}^{2+}]$ が測定されているので、C のろ液中の $[\text{Ba}^{2+}]$ が分かる。（これは滴々添加することによって溶液の体積が増加するのを無視した近似的な評価である。ちなみに、1 滴は約 0.05 mL）

より正確に定量するには、以下のようにする。

- ① 易溶性の Ba 塩（例えば、 BaCl_2 ）を電子天秤で秤量し、濃度既知の Ba^{2+} 水溶液を作る。
- ② 上の溶液を希釈して、濃度の異なる、いくつかの Ba^{2+} 標準水溶液を作る。
- ③ いくつかのサンプル瓶を用意し、実験 3 と同様にして、同体積の試料溶液および標準溶液を使って、Ba-PC 錯体を生成させる。
- ④ サンプル瓶の赤紫色を比較し、試料溶液に近い標準溶液を見つけることによって、試料溶液の Ba^{2+} の濃度が評価される。

（色の濃さを見るというのは、光の吸収を見ていることである。可視光源（例えば、タングステンランプ）からの光を回折格子で分光し、単一の波長の光を取り出し、試料溶液を入れたセルと呼ばれる一定幅の透明容器に光を通して、吸収された光の強さを電気信号に変えて測定すると定量分析ができる。この機器は分光光度計とよばれ、目で色を比べるよりも正確で精度の高い測定を可能にする。分光光度計は多くの化学の研究室に少なくとも一台が備わっているほどポピュラーである。光源に重水素ランプを用いて紫外領域で測定すると広範囲の有機化合物に適用できる。また、赤外領域の光を用いると、分子内の原子団についての情報が得られる。）

問 5. 食塩水 (0.1 mol/L NaCl 溶液) へのシュウ酸バリウムの溶解度を調べるために、実験 1 と同様の手順で実験を行い、ろ液を捕集して滴定を行ったところ、純水 (条件 A) に比べて溶解度が約 3 倍大きくなった。

(1) ろ液内に存在するイオンのモル数を考慮して、 Ba^{2+} のまわりにあるイオンの様子を想像し、記述しなさい（図を使って、説明してもよい）。

純水に比べ、 BaC_2O_4 の溶解度が増加したとは言え、 Ba^{2+} の濃度は低く、水のイオン解離も小さいことを考慮すると、 Ba^{2+} は圧倒的に多い Na^+ や Cl^- に囲まれている、例えば、 Ba^{2+} は一種の衣（ころも）をまとっていると想像される。しかも、 Ba^{2+} は陽イオンであるので、この衣（イオン雰囲気と言う）は幾分負の電荷を帯びていると考えられる。

(2) 純水に比べて、食塩水へのシュウ酸バリウムの溶解度が大きくなった理由を考察しなさい。

食塩水中には、高い濃度で Na^+ や Cl^- が存在している。これらは問題の塩 (BaC_2O_4) を構成するイオンではないが、溶解平衡反応の当事者である化学種の Ba^{2+} や $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の周りに集まって、中心のイオンとは反対の電荷を帯びたイオン雰囲気形成する。そのために、 Ba^{2+} と $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が接近して、塩を形成するのが妨げられる。条件 A では、イオンの数が少なく、形成されるイオン雰囲気は薄く、この効果は小さい。この結果、食塩水中では溶解度が大きくなったと考えられる。

(3) 砂糖水 (0.1 mol/L ショ糖 溶液) にシュウ酸バリウムを溶かしたとき、純水に比べて溶解度はどのようになるか、推測しなさい。推測の根拠も記すこと。

ショ糖は NaCl のようなイオン結晶ではなく、中性の分子であるので、溶液中でイオンに解離しない。したがって、イオン雰囲気を形成することもない。Ba²⁺ と C₂O₄²⁻ の接近を妨害することがほとんどなく、食塩水の場合と違って、BaC₂O₄ の溶解度は純水中とほとんど変わらないと推測される。

問 6. 溶解平衡を利用する古くからの定量法に、重量分析がある。目的成分 (例えば、SO₄²⁻) を難溶性の沈殿 (例えば、BaSO₄) に変換し、沈殿をろ別、乾燥した後、その質量を測定し、沈殿質量から目的成分を定量する方法である。さて、BaSO₄ の生成によって、ある水溶液中の SO₄²⁻ を定量したい。これまでの実験結果を踏まえ、また、実験中に観察したことも考慮して、どのような点に注意を払えばよいかを記述しなさい。

試料水中の SO₄²⁻ をすべて BaSO₄ 沈殿に変えるために、BaSO₄ の溶解度を下げる条件で沈殿生成を行うことが重要である。そのために、共通イオンの Ba²⁺ を過剰に含む溶液中で沈殿させるのが効果的である。また、沈殿生成から重量測定にいたるすべての過程で沈殿が損失されないよう注意が必要である。ろ過時には、ビーカーからろ紙上に、すべての沈殿を損失せぬように移す。(損失を伴わずに、實際上全て (100%) を移したり、変換するとき、「定量的に」という副詞をつけて表現することがある。) 沈殿に付着した不純物を除くために沈殿を洗浄するときは、純水ではなく共通イオンを含む溶液を用いるなどして沈殿の損失を防ぐ注意が必要である。