

## 全国高校化学グランプリ 2002 二次選考問題 解説

### 課題(1)の解説

3種類の試料のうち、炭酸水素ナトリウムだけが次の分解反応を起こし、二酸化炭素と水とが空気中にでていくことで、質量減少を起こす。



実験データにおいて、加熱前と加熱後の質量比が、 $84.0 \times 2 : 106.0$  となっていることで、上の化学反応式に示した変化が起きていることが確認できる。つまり、炭酸水素ナトリウム  $2 \times 84.0 \text{ g}$  に対して、水  $18.0 \text{ g}$  と二酸化炭素  $44.0 \text{ g}$ 、合計  $62.0 \text{ g}$  の質量減少が起こる。例えば、 $2.00 \text{ g}$  の試料をとると、加熱後の理論値は  $1.26 \text{ g}$  となる。この実験を行なう際の注意事項として

- ・ 加熱時に粉末結晶がはねて、蒸発皿の外に飛び出すことがありうる。加熱の仕方に注意するか、飛びださないような工夫をする。

### 課題(2)の解説

用意された混合試料の組成比は、

**炭酸バリウム 50%、炭酸ナトリウム 30%、炭酸水素ナトリウム 20%** であった。

混合試料中の、炭酸バリウムを  $a\%$ 、炭酸ナトリウムを  $b\%$ 、炭酸水素ナトリウムを  $c\%$  とするとき、

$$a + b + c = 100 \quad (1)$$

であるから、この  $a$ 、 $b$ 、 $c$  に関する実験を2種類おこなって、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  を求めればよい。

課題(1)の実験からわかるように、炭酸水素ナトリウムだけが加熱分解反応を起こし、質量減少をする。従って、混合試料を加熱分解してその質量減少を求めると、混合試料中の炭酸水素ナトリウムの量を求めることができる(これを **実験1** とする)。課題(1)のところで示したとおり、炭酸水素ナトリウム  $2 \times 84.0 \text{ g}$  に対して、 $62.0 \text{ g}$  の質量減少が起こる。

今、混合試料を  $W_1 \text{ g}$  とり加熱分解したところ、質量減少が  $W_2 \text{ g}$  であったとする。混合試料中の炭酸水素ナトリウムの質量は、 $W_1 \times (c / 100) \text{ g}$  であるから、つぎの比例関係が成り立つ。

$$2 \times 84.0 : 62.0 = W_1 \times (c / 100) : W_2$$

これより、

$$c = (168.0 \times 100 / 62.0) \times (W_2 / W_1) = 271.0 \times (W_1 / W_2) \quad (2)$$

すなわち、この実験だけで、c を求めることができる。

さて、a と b を求めるためには、もうひとつ実験を行なわなければならない(これを 実験 2 とする)。実験 2 には、いくつかの方法があるが、短時間で行なうことができ、誤差が少ない方法を選ぶ必要がある。今回の実験条件で適当な方法と考えられる三つの方法を以下に解説する。

[方法 1]

元の混合試料を塩酸と反応させ、質量減少を測定する。この質量減少量は、炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムから発生した二酸化炭素の量に相当する。

今、混合試料を  $W_3$  g とり塩酸と反応させたところ、質量減少が  $W_4$  g であったとする。

炭酸バリウムに由来する質量減少は、 $W_3 \times (a/100) \times (44.0/197.3)$  g

炭酸ナトリウムに由来する質量減少は、 $W_3 \times (b/100) \times (44.0/106.0)$  g

炭酸水素ナトリウムに由来する質量減少は、 $W_3 \times (c/100) \times (44.0/84.0)$  g

以上の合計が  $W_4$  g であるから、次式が成り立つ。

$$W_3 \times (44.0/100) \times \{(a/197.3) + (b/106.0) + (c/84.0)\} = W_4$$

$$\text{これより、}(a/197.3) + (b/106.0) + (c/84.0) = (W_4/W_3) \times (100/44.0) \quad (3)$$

以上、式 (1)、(2)、(3) を解くことにより、a、b、c を求めることができる。

[方法 2]

実験 1 で得られた加熱分解後の混合試料を塩酸と反応させ、質量減少を測定する。この質量減少量は、炭酸バリウムと元の混合試料に含まれていた炭酸ナトリウム、さらに炭酸水素ナトリウムの熱分解で生成した炭酸ナトリウムから発生した二酸化炭素の量に相当する。

今、加熱分解に用いた混合試料を  $W_5$  g、それが 実験 1 の加熱分解により  $W_6$  g となり、塩酸と反応させたところ、質量減少量が  $W_7$  g であったとする。

炭酸バリウムに由来する質量減少は、 $W_5 \times (a/100) \times (44.0/197.3)$  g

元からあった炭酸ナトリウムに由来する質量減少は、

$$W_5 \times (b/100) \times (44.0/106.0) \text{ g}$$

炭酸水素ナトリウムの熱分解により生成した炭酸ナトリウムに由来する質量減少は、

$$W_5 \times (c/100) \times \{106.0 / (84.0 \times 2)\} \times (44.0/106.0) \text{ g}$$

以上の合計が  $W_7$  g であるから、次式が成り立つ。

$$W_5 \times (a/100) \times (44.0/197.3) + W_5 \times (b/100) \times (44.0/106.0) + W_5 \times (c/100) \times \{106.0 / (84.0 \times 2)\} \times (44.0/106.0) = W_7$$

$$\text{これより、}(a/197.3) + (b/106.0) + (c/168.0) = (W_7/W_5) \times (100/44.0) \quad (3)'$$

以上、式 (1)、(2)、(3)' を解くことにより、a、b、c を求めることができる。

### [ 方法 3 ]

混合試料を水に溶かし、ろ過する。炭酸バリウムだけがろ紙上に残るので、塩酸と反応させ、質量減少量を測定する。この質量減少量は、炭酸バリウムから発生した二酸化炭素の量に相当する。

はじめにとった混合試料を  $W_8$  g とし、この操作での質量減少量が  $W_9$  g であったとすると、次式が成り立つ。

$$W_8 \times (a / 100) \times (44.0 / 197.3) = W_9$$

$$\text{これより、} a = (W_9 / W_8) \times 448.4 \quad (3)''$$

すなわち、この実験だけで  $a$  を求めることができる。以上、(1)、(2)、(3)'' より  $a$ 、 $b$ 、 $c$  が得られる。

実験 2 を行なう際の注意事項として、

- ・ [ 方法 1 ] および [ 方法 2 ] における質量減少量は、質量がわかっている混合試料をあらかじめ容器ごと質量を測定してある塩酸と反応させ、反応前後の質量の差から求めることができる。試料と塩酸を反応させる際、粉末の試料を塩酸に一度に入れると、激しく泡が発生して霧状に飛散して容器から飛び出し、誤差を与えるので、少しずつ慎重に加えていく必要がある。コニカルピーカーを使い、薬包紙でふたをするなどの工夫をすると、この誤差を少なくすることができる。
- ・ [ 方法 3 ] では、ろ液の分離に注意する必要がある。ろ紙上の沈殿を数回洗えば、ろ紙上に残ったものはすべて炭酸バリウムといえる。また、炭酸バリウムはろ紙に附着しているので、ろ紙ごと塩酸に入れて反応させ、秤量すればよい。
- ・ 三つの方法を比較すると、[ 方法 1 ] を標準的な方法とすれば、[ 方法 2 ] は 実験 1 の残りの試料を使うので、手間も時間もかからない方法といえる。この方法は 実験 1 の結果を前提にしているのでその誤差が積み重なるが、実験 1 がかなり正確にできるため、その心配はあまりない。また、[ 方法 3 ] は、炭酸バリウムの量を直接求めることができるので、計算も簡単であり、より精度の高い結果の得られる方法といえる。[ 方法 1 ] や [ 方法 2 ] のように、連立方程式を解いて  $a$ 、 $b$  を求める方法では、方程式を解く際に測定誤差が拡大する傾向がある。

さて、実験 2 に対しては、次のような方法も考えられるが、今回の実験条件では、結果の正確さや時間的な問題から適切な方法とはいえない。

### [ 方法 4 ]

混合試料を水に溶かしてろ過し、ろ液に塩酸を加えて、質量減少を測定する。この質量減少量は、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムから発生した二酸化炭素の量に相当する。この方法の問題点は、ろ液を塩酸と反応させたのちも、かなりの二酸化炭素が溶液中に残っていることである。この二酸化炭素を溶液外に出すために、溶液を振り混ぜてそれによ

る発泡を観察しながら、秤量を繰り返し、質量の変化がなくなるまで確認するという手間と慎重さが必要である。

[ 方法 5 ]

混合試料を水に溶かしてろ過し、ろ紙上に残った炭酸バリウムの質量を測定する。この方法では、ろ紙に存在する水を完全に飛ばすことが重要である。エタノールに浸してドライヤーで温風を送れば、大部分の水は蒸発するが、固体に付着している水を完全に蒸発させるには、秤量と乾燥操作を繰り返し一定質量になることを確認する必要がある。

[ 方法 6 ]

混合試料を水に溶かしてろ過し、ろ液を煮詰めて蒸発皿中で乾固した固体の質量を測定する。得られた固体は、元からあった炭酸ナトリウム、および炭酸水素ナトリウムが熱分解して生成した炭酸ナトリウムである。この方法の問題点は、20 分以上の時間がかかること、および加熱時に微粉末として固体がはねて蒸発皿の外へ飛び出すので、誤差が生じやすいことである。

本問題では、物質の動きを正確につかんで、それを出題の意図にどのように組み立てるかが問われている。同時に、測定値で 0.05 g 以上の誤差がでるとよい結果が得られないことから分かるように、実験の具体的状況に応じて、質量を正確に測定する配慮と工夫が要求される。実験方法にもよるが、質量測定に伴う誤差がでやすいことを考慮すると、正しい組成比に対して  $\pm 10\%$  の範囲で得られた実験値は優秀な結果といえる。すなわち、実験結果が、炭酸バリウム 45 ~ 55%、炭酸ナトリウム 27 ~ 33%、炭酸水素ナトリウム 18 ~ 22% に入れば、考え方はもちろんのこと、実験の技術・注意力は優れているといえる。

物質の変化や動きを追うときに、質量は最も基本となる量である。どんな物質にも質量はある。分離したり、反応させたりして安定な組成の物質として、その質量を測定することは、重量分析として重要な手法である。質量を一定にさせること（「恒量」という）や空気中の水蒸気による湿気を防ぐなどの基本的な事柄もこの出題には含まれている。今後の参考になることと思う。