

全国高校化学グランプリ 2004

二次選考問題

2004年8月21日(土)：13時～16時(180分)

実験を安全に行うための注意事項

- 実験室では安全メガネおよび白衣を必ず着用すること。
- 用いる試薬には有害なものもあるので、決して舐めてみたりしないこと。
- ホールピペット使用時には必ずピペッターを用い、口では吸わないこと。
- 実験監督者にピペッターの使い方をきいてもかまいません
- 使用した薬品の廃棄の仕方等、実験室内では実験監督者の指示に従うこと。

試験要領

1. 実験時間：

- 器具の片付けも含めて実験操作は2時間(13時～15時)以内とし、各自16時までに結果をレポートにまとめること(所定のレポート用紙を用いること)。
- 開始の合図で始め、終了の合図があったらただちにレポートを提出して、実験監督者の指示を待ってください。
- 途中で気分が悪くなった時、トイレに行きたい時などは、実験監督者に申し出てください。

2. 実験中の留意点：

- 実験は各自でよく考えて行うこと。他の人の実験操作を参考にするのはやめましょう。
- 二次選考では、問題用紙以外の本などを参考にすることはできません。
- 持参した電卓および定規も必要なら使用してください。
- 実験操作や実験室でのマナーも評価の対象であることに留意してください。実験室内で実験監督者の指示に従わない場合は、実験を中止とし、実験室から退去していただきます。この場合、二次選考の点数は0点となります。

3. レポート：

- レポートは各自で一部提出していただきます。
- レポートの一ページ目に、上部の二本の太い罫線の間を受付番号と名前を書いてください。
- 他のページと表紙の他の部分には受付番号も名前も一切書かないでください。
- 記述内容、表現方法は各自工夫してください。
- レポートを提出する際には配付された表紙を一番上にのせ、指定された場所をホッチキスで留めてください。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催

日本化学会化学教育協議会

夢・化学-21委員会

問題

水溶液中のカルシウムイオン，マグネシウムイオンに関する下の課題(1)および(2)を行い，レポートにまとめなさい。

提出するレポートのページ数に制限はありません。

提出用のレポート用紙以外に，実験操作や結果の記録のために一人三枚までレポート用紙を利用できます。

課題(1)

溶液(A)～(F)は， Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， Al^{3+} ， Zn^{2+} のうちの二種類の金属イオンを含む水溶液であり，(A)～(F)に含まれる金属イオンの組み合わせはすべて異なります。

(A)～(F)の中から， Ca^{2+} と Mg^{2+} の両方を含む水溶液がどれであるか決定しなさい。

試料溶液(A)～(F)は金属の塩化物を水に溶かして調製したもので，金属イオン濃度はおおよそ $0.02 \sim 0.15 \text{ mol L}^{-1}$ です。

使用できる試料溶液(A)～(F)の量は，課題(1)と課題(2)をあわせて各 50 mL です。

課題(2)

課題(1)で求めた Ca^{2+} と Mg^{2+} の両方を含む水溶液((A)～(F)のうちのいずれか)について，水溶液中の Ca^{2+} と Mg^{2+} それぞれの正確な濃度を EDTA によるキレート滴定で求めなさい。

なお，試料の分析を行う前に，練習を兼ねて，EDTA 水溶液による Ca^{2+} 標準水溶液の滴定を行ってください。

使用できる試料・薬品・器具等

[試料] 溶液(ア)～(エ)の使い方には制限があります(必ず[試料使用上の制限]を読んでから実験すること)。

- ・溶液(ア)： Ca^{2+} 水溶液，溶液(イ)： Mg^{2+} 水溶液，溶液(ウ)： Al^{3+} 水溶液，溶液(エ)： Zn^{2+} 水溶液，それぞれ 20 mL。

これら(ア)～(エ)の溶液は金属の塩化物を水に溶かして調製したもの。金属イオン濃度はおおよそ $0.02 \sim 0.15 \text{ mol L}^{-1}$ です。

- ・約 0.01 mol L^{-1} EDTA 水溶液(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA-2Na)を水に溶かして調製) [課題(2)で使用します]
- ・ 0.01 mol L^{-1} Ca^{2+} 標準水溶液 [課題(2)で使用します]

[薬品]

1 mol L^{-1} アンモニア水 (ポリ瓶，滴下瓶)， 1 mol L^{-1} 塩酸， 1 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液 (ポリ瓶，滴下瓶)， 0.01 mol L^{-1} 硫化アンモニウム水溶液， 0.1 mol L^{-1} シュウ酸ナトリウム水溶液，pH 10 緩衝溶液[pH 調整用に使用します]， 8 mol L^{-1} 水酸化カリウム水溶液[pH 調整用に使用します]，EBT 指示薬，NN 指示薬，pH 試験紙ロール

[器具 (特記ないものは 1 人 1 個)]

バイアル瓶 12 本, 駒込ピペット(プラスチック製 5 mL, 5 本), スポイト球, 洗浄瓶(1 L, 純水用), ビーカー(プラスチック製 1 L, 廃液回収用), ビュレット, ビュレット台, ホールピペット(10 mL), メスフラスコ(100 mL), コニカルビーカー(100 mL, 3 個), プラスチック漏斗, 安全ピペッター, ビーカー(50 mL), キムワイプ(実験用ティッシュペーパー 2 人で 1 箱), 雑巾

[試料使用上の制限]

溶液(ア)~(エ)それぞれに薬品を加えるのは良いですが, 溶液(ア)~(エ)を混合して用いてはいけません。この行為が発覚した場合, 直ちに実験を中止していただきます。

[キレート滴定について]

以下にキレート滴定の概要と標準的な操作手順を示します。参考にしてください。

(キレート滴定の概要と EDTA)

キレート滴定は, 一分子中に何カ所も非共有電子対を持つ分子(多座配位子という)であるキレート剤と金属イオンとが, 安定な水溶性の配位化合物(キレート)を形成する性質を利用して, 水中の金属イオンを定量する容量分析法です。エチレンジアミン四酢酸(EDTA)は代表的なキレート剤で, +2~+4 価の金属イオンと 1:1 の錯体を形成します。滴定の終点は, 一般に金属指示薬の色調の変化から求めます。指示薬は, 特定の pH 条件において, 滴定開始時には金属イオンと弱く結合しているが, 金属イオンと EDTA との錯形成によって水中に遊離します。この反応に伴う色調の変化から終点を知ることができます。

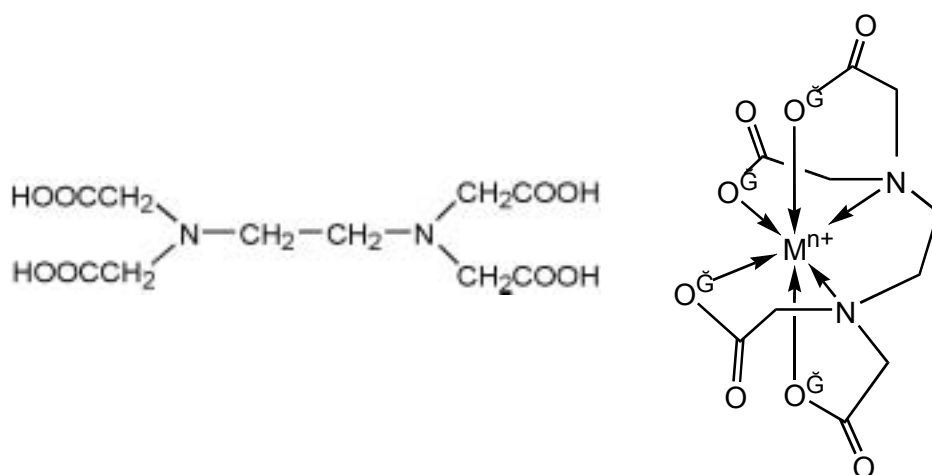


図 1. EDTA(左)と EDTA-金属キレート(右)

キレート滴定では, 滴定溶液の pH 管理が重要な要素となります。EDTA は四つのカルボキシ基を持っており, 安定なキレートを得るにはすべてのカルボキシ基が電離している必要があります。

また, 滴定溶液の pH に応じて金属指示薬を使い分けることが必要となります。本日は, EBT(pH 10 付近での滴定に使用, 数滴を滴定溶液に加える)と, NN(pH 12~13 で使用, 適量の

固体を滴定溶液に振りかける)とを用意してあります。この二つの指示薬は、ほぼ同じ色変化を示します。

(EDTA 水溶液による Ca^{2+} 標準水溶液の滴定-キレート滴定の標準的な手順)

EDTA 水溶液を滴定に用いるには、まず EDTA 水溶液そのものの正確な濃度を決定しなくてはなりません。そのため、濃度既知の Ca^{2+} 標準水溶液を用いて滴定を行います(この操作を標定と言います)。

そこで最初に、キレート滴定の練習を兼ねて、EDTA 水溶液の濃度を決定してみましょう。滴定の標準的な手順は、以下の通りです。

- (1) 0.01 mol L^{-1} Ca^{2+} 標準水溶液 10 mL をコニカルビーカーに採り、水を加えて約 50 mL とする。
- (2) 駒込ピペットで pH 10 緩衝溶液を 2 mL 採って加え、さらに EBT 指示薬を五滴加える。
- (3) ピュレットで約 0.01 M EDTA 水溶液を滴下する。赤紫色が完全に青色になった点(赤味が完全に抜けた点)を終点とする。滴定は三回行う。

pH 12 ~ 13 で滴定する場合には、(2)を以下の(2')ように変える。

(2') 駒込ピペットで 8 mol L^{-1} KOH 水溶液を 0.5 mL 採って加え、さらに NN 指示薬を加える。NN 指示薬は粉末のまま使用し、上記操作(2)で EBT 指示薬を加えたときと同程度の色になるようにする。

本課題のキレート滴定では、pH 10 緩衝溶液あるいは 8 mol L^{-1} KOH 水溶液を上述の指示通りに加えておくと、試薬を加えていっても水溶液の pH を滴定中ほぼ一定に保つことができます。

それでは混合試料中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の濃度を求めてみましょう。それぞれの濃度を求めるにはどうすればよいか、また試料溶液の濃度レベルと滴定の濃度レベルとの違いに注意して、実験しましょう。

[レポートについて]

課題(1)、(2)の結果に基づき、レポートを作成しなさい。

課題(1)より、溶液(A) ~ (F)のいずれが Ca^{2+} と Mg^{2+} の混合水溶液であるかを決定しなさい。どのような実験を行い、どのような化学的根拠で決定したかを示すこと。

課題(2)より、 Ca^{2+} と Mg^{2+} 混合水溶液の Ca^{2+} と Mg^{2+} それぞれの濃度を決定しなさい。 Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度を決定した根拠・実験のデータ、および Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度を決定するためにどのような工夫をおこない、それによりどのような結果を得たか、を示すこと。