



全国高校化学グランプリ 2009



二次選考問題

2009年8月22日(土)

時間：13:00～17:00(240分)

一次選考で選ばれたことをまず祝福しよう。おめでとう。諸君が世界に羽ばたくためには柔軟な思考力と実験を通しての鋭い観察力が必要です。二次選考で少しでも多くの知見を身に付けてもらうことを願っています。

実験を安全に行うために

実験室では実験用保護メガネおよび白衣を必ず着用しなさい(保護メガネはメガネの上から着用可能)。薬品の取り扱い・廃棄など、実験上の注意事項は監督者の指示に従いなさい。

手順および注意

1. 実験とレポート作成は同時に進行してよい。全体を合わせて4時間(13:00～17:00)になるように各自時間配分をしなさい。
2. 13:00の開始の合図で始め、17:00の終了の合図で実験・レポートの作成を終え、レポートを提出してください。その後、15分程度で後片付けを行う。
3. 実験中、実験操作、実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
4. 実験は各自で行いなさい。他の人の実験操作を参考にしてはならない。
5. 実験の経過・結果は、鉛筆またはシャープペンを用いて記録しなさい。レポート冊子の破損・汚損があっても交換は行わないので注意をして記入しなさい。
6. レポート冊子1ページ目には、座席番号と氏名を記入しなさい。
7. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合には、監督者に申し出なさい。
8. 実験に使用した試薬類、廃液・ろ紙は決して流しに捨てずに、所定の廃液回収容器および回収ボックスに廃棄すること。

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

難溶性の塩の溶解度の測定

実験の目的、準備、実験操作についての記述がこの冊子の1-4ページに示されており、実験結果を報告するためのレポート冊子が別冊として用意されている。実験結果と設問に対する答えはすべてレポート冊子に記入しなさい。

1. 実験の目的と背景

水の惑星「地球」に住む私たちにとって身近で重要な役割をする水溶液について考えてみよう。水溶液には種々のイオンや分子が溶解し、それらの間に複数の化学平衡が同時に成り立っている。

炭酸カルシウムは水にはほとんど溶けないが、それでも長い年月の間に雨水によってわずかながら溶け出し、ある条件下で再析出して鍾乳洞、鍾乳石を作り出す。この反応では複数の化学平衡が成り立っていると考えられる。

本実験ではこのような難溶性塩の溶解平衡を取り上げ水溶液の条件の違いによって塩の溶解度がどのように変化するかを実験を通して確かめ、水溶液中の反応を考察してみよう。

ここでは難溶性塩としてシュウ酸バリウム (BaC_2O_4) を取り上げ、以下の3つの条件下に置いたときどのように溶解度が変化するかを調べ、その背景を考察してみよう。

- ・ **条件 A (基準)** : 脱イオン水 (純水) に固体のシュウ酸バリウムを加える。溶解平衡に達した後、溶液中に溶けだした遊離の Ba^{2+} の濃度を定量してシュウ酸バリウムの溶解度を調べる。
- ・ **条件 B** : シュウ酸ナトリウム (NaC_2O_4) 水溶液にシュウ酸バリウムを加えて、条件 A と同様に Ba^{2+} の濃度を定量してシュウ酸バリウムの溶解度を調べる。
- ・ **条件 C** : 酸性水溶液にシュウ酸バリウムを加え、シュウ酸バリウムの溶解度と pH の関係を調べる。

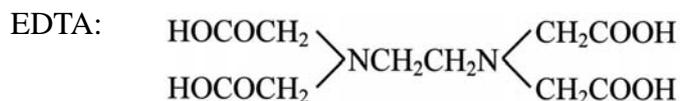
バリウムイオン (Ba^{2+}) の定量法

BaC_2O_4 の溶解度を調べるために、 Ba^{2+} を定量する必要がある。本実験では濃度既知のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA、化学式を H_4Y と表記) を滴定剤とするキレート滴定を用いる。非共有電子対をもつ分子や陰イオンが金属イオンに配位結合すると錯体とよばれる化合物を形成する。電子対を提供する分子や陰イオンを配位子という。水素イオンが完全に解離した EDTA イオン (Y^{4-}) は非共有電子対を提供できる COO^- 基と N 原子を合わせて 6 個もち、複数の配位結合で金属イオンと結合し、錯体を形成する。このような錯体をキレートまたはキレート化合物とよぶ。滴定反応は式 (1) のように書ける。



滴定の終点を定めるための指示薬として、PC 指示薬 (クレゾールフタレインコンプレクソン) を用いる。PC 指示薬も配位子であり、赤紫色の Ba-PC 錯体を形成するが、 BaY^{2-} のほうがより安定であるために、終点近くでは Ba-PC 錯体から

BaY²⁻ への置換によって色の変化が観測される。pH 11 では、赤紫色からほとんど無色に変わったときが滴定終点となる。



2. 実験の準備 各実験台には次の試薬と器具が用意されている。

試薬

シュウ酸バリウム一水和物 (BaC ₂ O ₄ ·H ₂ O) 0.4 g (0.1 g ずつ小容器に入れたもの)	
0.0010 mol/L EDTA 溶液	60 mL
PC 指示薬溶液	10 mL
0.5 mol/L 塩酸 (HCl)	10 mL
0.1 mol/L 水酸化カリウム (KOH) 溶液	10 mL
エタノール	40 mL

器具

ビーカー (100 mL × 4 個)	
ビーカー (200 mL × 1 個) (廃ろ紙回収用)	
三角フラスコ (50 mL × 4 個)	
ビュレット (10 mL × 1 個)	
ホールピペット (5 mL × 3 個)	
安全ピペッター (1 個)	
メスシリンダー (100 mL × 1 個、25 mL × 2 個、10 mL × 1 個)	
駒込ピペット (ゴム帽つき) (2 mL × 1 個)	
ベロペット (ベローズピペット) (5 mL × 1 個)	
スポイト (5 個)	
ピペット台 (1 台)	
漏斗 (ろうと) (1 個)	
漏斗台 (1 台)	
サンプル瓶 (ふた付き) (20 mL × 3 個)	
ビュレット台 (クランプつき) (1 台)	
ガラス棒 (2 本)	
ポリ洗瓶 (純水入り) (1 個)	
試薬瓶 (120 mL × 2 個)	
スターラー (1 台)	
攪拌子 (4 個)	
ろ紙 (No. 5c、12 cm) (6 枚)	
ラベル (18 片つき) (1 枚)	
ピンセット (1 個)	
雑巾 (1 枚)	
廃液回収瓶 (1 個)	

共用テーブル上

純水（脱イオン水）

0.001 ~ 0.01 mol/L シュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 溶液

3. 実験の手順

実験 1 - 3 の手順を読んで、実験全体の流れを図にまとめ、内容をよく理解して、実験を始めなさい。

実験 1. 純水へのシュウ酸バリウムの溶解（条件 A）

- (1) 一連の実験では、EDTA による滴定を繰り返すので、図 1 を参考にしながら、滴定装置を組み立てる。
- (2) ベロペットを使って、ビュレットに 0.0010 mol/L EDTA 溶液を満たす。
- (3) $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 約 0.1 g を小容器から取り出し、100 mL ビーカーに入れる。
- (4) 純水約 50 mL をメスシリンダーにはかりとり、ビーカーに加え、スターラー上で約 5 分間攪拌（かくはん）する。
- (5) 攪拌の間に、図 2 を参考にして、ろ過の準備をする。
- (6) 攪拌終了後、①溶液の一部をろ過装置のろ紙上に注ぎ込む。ろ液の捕集量が約 20 mL になるまで、ろ過を続ける。
- (7) ホールピペットを用いて、ろ液 5 mL を三角フラスコに移す。
- (8) エタノール約 5 mL、0.1 mol/L KOH 溶液 2 滴および PC 指示薬 3 滴を添加し、0.0010 mol/L EDTA 溶液で滴定し、もとの溶液の Ba^{2+} の濃度 $[\text{Ba}^{2+}]$ を計算する。②赤紫色からほとんど完全に無色に変わったところが滴定の終点である。終点判定が必ずしも容易ではないので、どのようにすればよいか考えて滴定すること。
- (9) (7)と(8) の操作を繰り返し、計 2 回、シュウ酸バリウムの溶解度を測定する。
- (10) 残ったろ液は実験 3 で用いるので、それまでサンプル瓶に保存しておくこと。

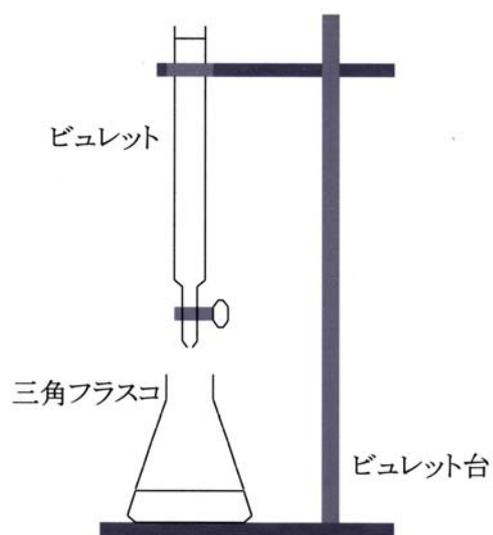


図 1. 滴定装置

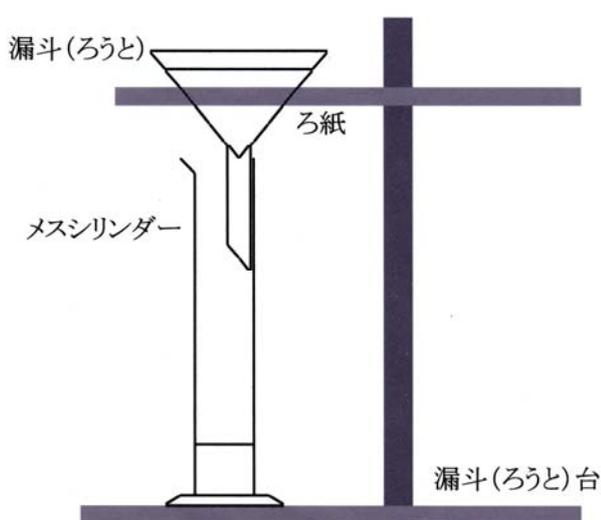


図 2. ろ過・捕集装置

実験 2. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液へのシュウ酸バリウムの溶解 (条件 B)

条件 A の純水の代わりに、濃度 0.01 mol/L 以下の 2 つの $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液を用いて、実験 1 と同様の操作を行なって、シュウ酸バリウムの溶解度を測定する。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液の濃度は自分で選ぶ。共用テーブル上の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液の中から任意の濃度の溶液を選んで、約 50 mL を各自の試薬瓶にとっておき、実験 2 で使用する。実験 1 と 2 の結果から $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液の濃度とともに溶解度がどう変わるかを調べる。実験 2 では、ろ液捕集量はそれぞれ約 10 mL 、滴定は 1 回ずつでよい。

実験 3. 酸性溶液へのシュウ酸バリウムの溶解 (条件 C)

この実験では滴定を行わず、溶液の色を比べて、溶解度の大小を考える。

- (1) $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 約 0.1 g をビーカーに移し、純水 50 mL を加える。さらに、駒込ピペットを用いて 0.5 mol/L 塩酸 1 mL を添加し、スターラー上で、約 5 分間攪拌する。
- (2) 2 個のサンプル瓶を用意し、それぞれに、純水 10 mL 、エタノール 5 mL 、 0.1 mol/L KOH 溶液 3 滴 および PC 指示薬 10 滴を加える。
- (3) (1) で攪拌した混合溶液をろ過し、ろ液約 1 mL を捕集する。
- (4) スポイトを用いて、捕集したろ液の 2 滴を (2) のサンプル瓶の 1 つに添加し、サンプル瓶にふたをして振り混ぜる。これを溶液 (i) とする。
- (5) 同様にして、実験 1 で捕集したろ液の残り (サンプル瓶に保存しておいたもの) から 2 滴を他方のサンプル瓶に添加し、サンプル瓶にふたをして振り混ぜる。これを溶液 (ii) とする。
- (6) サンプル瓶のふたをとる。溶液中の細かい気泡が消えたら、溶液の上部から溶液 (i) と (ii) の色の濃さを見比べる。溶液の色の比較から、条件 A と C のどちらでシュウ酸バリウムの溶解度が高くなっているか考える。