

第2問

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。必要があれば下の値を用いよ。

原子量： H : 1.0 C : 12.0 O : 16.0 Na : 23.0 Al : 27.0 Cu : 63.5

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ⅰ 次の文章を読み、問ア～エに答えよ。

河川や湖沼などの水質の汚濁源の一つに、工場排水や家庭雑排水に含まれる有機化合物がある。この有機化合物の量は、化学的酸素消費量 (Chemical Oxygen Demand : COD) を指標として表すことが多い。COD を求めるには、試料水に過マンガン酸カリウムなどの強い酸化剤を加え、一定条件の下で反応させて試料水中の有機化合物などを酸化させる。そのときに消費された、試料水 1 l あたりの酸化剤の量を、酸化剤としての酸素 (O_2) の質量 (mg) に換算して表す。たとえば、ヤマメやイワナが生息する渓流水の COD は $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下であり、有機化合物などをほとんど含まないきれいな水とすることができる。

ある河川から試料水を採取し、現在一般的に用いられている方法により COD を求めた。以下にその操作を示す。

操作 1 [塩化物イオンの沈殿除去] :

試料水 100.0 ml を三角フラスコにとり、十分な量の硫酸を加えて酸性にし、これに硝酸銀水溶液 ($200 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) 5 ml を加えた。

操作 2 [過マンガン酸カリウムによる酸化] :

これに $4.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム水溶液 10.0 ml を加えて振り混ぜ、沸騰水浴中で 30 分間加熱した。加熱後、三角フラスコ中の溶液は薄い赤紫色を示していた。これより、試料水中の有機化合物などを酸化するのに十分な量の過マンガン酸カリウムが加えられ、未反応の過マンガン酸カリウムが残留していることがわかった。

操作3 [シュウ酸による未反応の過マンガン酸カリウムの還元]：

この三角フラスコを水浴から取り出し、約 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ のシュウ酸二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 水溶液 10.0 ml を加えて振り混ぜ、よく反応させた。このとき、溶液の赤紫色が消えて無色となった。

操作4 [過マンガン酸カリウムによる過剰のシュウ酸の滴定]：

三角フラスコ中の溶液を 50~60℃ に保ち、その中に存在している過剰のシュウ酸を $4.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム水溶液でわずかに赤い色を示すまで滴定したところ、3.11 ml を要した。

操作5 [純粋な水による比較試験]：

以上とは別に、試料水の代わりに 100.0 ml の純粋な水を用いて操作1~4を行ったところ、操作4の滴定において $4.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム水溶液 0.51 ml を要した。この操作を行うことで、過マンガン酸カリウムの一部が加熱により分解する場合や、シュウ酸二ナトリウム水溶液の濃度が不明確な場合でも、COD を正確に求めることができる。

[問]

ア 試料水に塩化物イオンが含まれている場合、下線部②の操作により塩化銀 (AgCl) の沈殿が生じる。COD の値を正確に求めるためにはこの操作が必要である。もし、この操作を行わないと、得られる COD の値にどのような影響を及ぼすか、理由とともに 50 字程度で述べよ。

イ 操作3における、過マンガン酸カリウムとシュウ酸との酸化還元反応式を記せ。ただし、シュウ酸二ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) は硫酸酸性条件でシュウ酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) として存在し、これが酸化されて二酸化炭素と水になるものとする。

ウ 下線部①について、 $4.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム水溶液 1.00 ml は酸素 (O_2) の何 mg に相当するか、有効数字 2 桁で答えよ。結果だけでなく、計算の過程も記せ。

エ 操作1~5の結果に基づいて、この試料水の COD ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) を求め、有効数字 2 桁で答えよ。結果だけでなく、計算の過程も記せ。