



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

問題 5 窒素含有化合物とオキソアニオン

窒素は主に大気中に存在し、地殻中には 0.002 質量%しか含まれない。窒素含有鉱物で特に重要であるのは、硝酸ナトリウム(チリ硝石)と硝酸カリウム(硝石)である。硝酸ナトリウム(NaNO_3)とその類縁体である亜硝酸ナトリウム(NaNO_2)は、ともに食品保存料に使用され類似した化学式をもつが、その化学的性質は異なっている。硝酸ナトリウムは細菌による食物汚染を防ぎ、亜硝酸ナトリウムは食肉保存剤として使われる強力な酸化剤である。ほとんどの食品添加物・保存料でも見られるように、硝酸ナトリウムは敏感な人には拒絶反応を引き起こし、多量摂取はアレルギー症状を引き起こすおそれがある。また、食品保存料の過剰摂取は、頭痛を引き起こすこともある。

- これら 2 種の塩のアニオンのルイス構造を、考えられる全ての共鳴構造も含めて描け。また、どちらのアニオンが窒素-酸素結合長が短いか答えよ。
- 塩基性水溶液中で、亜鉛は NO_3^- イオンを還元して NH_3 を与え、自身はテトラヒドロキソ亜鉛(II)イオンへと変化する。塩基性水溶液中での亜鉛とアンモニアの反応の量論式を書け。
- Zn^{2+} イオンを含む水溶液中に強塩基を徐々に加えていくと、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白色沈殿($K_{\text{sp}} = 1.2 \times 10^{-17}$)がまず生成する。 Zn^{2+} イオン(5.0×10^{-2} mol)を含む水溶液(1.0 L)に 0.10 mol の OH^- を加え沈殿が生成したときの溶液の pH を計算せよ。
- この溶液にさらに塩基を加えていくと、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白色沈殿は溶解して $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ の錯イオンを形成する。この錯体の生成定数は 4.6×10^{17} である。設問 c) の溶液に 0.10 mol の OH^- を加え沈殿が溶解したときの pH を計算せよ。ただし、溶液の全体積は一定であるとする。
- NaCl と NaNO_3 だけを含む混合物について、 NaNO_3 の内容量を分析したい。5.00 g の混合物を水に溶かし、水を加えて 100 mL とした。その 10 mL 分を塩基性条件下において亜鉛で処理し、反応で生じてくるアンモニアを 0.150 M の塩酸水溶液(50.0 mL)に通じた。過剰量の塩酸を中和するのに、0.100 M の水酸化ナトリウム水溶液 32.10 mL が必要であった。固体混合物中に含まれる NaNO_3 の濃度(質量%)を示せ。

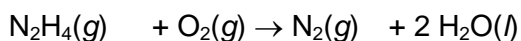


43rd International Chemistry Olympiad

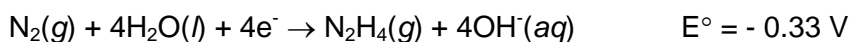
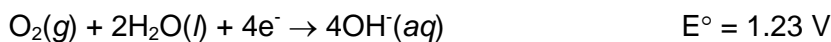
Preparatory Problems

f) NaCl , NaNO_3 はともに強電解質である。溶液中にこれらが存在すると、溶媒の蒸気圧降下を引き起こし、凝固点が低下する。凝固点降下は溶質粒子の数だけでなく、溶媒そのものにも依存する。水の凝固点降下定数 K_f は $1.86 \text{ }^\circ\text{C/molal}$ である【訳者註： $\text{molal}=\text{mol-溶質/kg-溶媒}$ 】。設問 d) で記述した NaCl と NaNO_3 の混合物 (1.50 g) を 100.0 mL の水に溶解させて調製した溶液の凝固点降下を計算せよ。ただし、この溶液の密度は $0.985 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ とする。

g) N_2H_4 は窒素含有化合物のひとつであり、ヒドラジン燃料電池の燃料として使われる。以下の燃料電池反応式における標準自由エネルギー変化を計算せよ。



ただし、標準電極電位は以下の通りである。



h) 自由エネルギー変化 (ΔG) は、温度と圧力が一定である系における変化から得られる最大仕事量 (w_{max}) と関係し、その関係式は $-\Delta G = w_{\text{max}}$ で与えられる。標準状態で、 0.32 g の $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ を消費する燃料電池から得られる最大仕事量を計算せよ。