

(分析化学 I・3 枚中の 1 枚目)

[分析化学 I(基礎)] (全3題)

[問題 1]

pH に関して以下の間に答えよ。すべての化学種の活量係数を 1 とみなしてよい。

問 A 37°C では水の自己プロトリシス定数は、

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 2.5 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

である。この温度における純水(中性溶液)の pH を求めよ。

問 B 37°C の純水に 1.0×10^{-7} mol/L HCl を加えた溶液の pH を求めよ。

問 C 問 B の溶液は、実際には大気と平衡に達すると pH が 6 以下に低下する。この理由を述べよ。

問 D KH_2PO_4 と K_2HPO_4 を純水に溶かして、血液と同じ pH7.40, リン酸の全濃度 4.0×10^{-3} mol/L の溶液を作りたい。 KH_2PO_4 と K_2HPO_4 の濃度をそれぞれ何 mol/L にすればよいか。次の酸解離定数を用いよ。



[問題 2]

溶解平衡に関して以下の間に答えよ.

問 A 沈殿生成に関する以下の 4 つの項目のうち 2 つを選び、それらの意味を各々 50~100 字程度で説明せよ.

- (1) 沈殿の温浸
- (2) 共同沈殿
- (3) 均質沈殿法
- (4) 沈殿形と秤量形

問 B 次の文章中の空欄 [イ] ~ [ニ] に適当な語句、数値を入れ、間に答えよ.

難溶性塩の飽和溶液において、一方のイオンを添加すると他のイオンの濃度が [イ] し、結果的にこの難溶性塩の溶解度は [ロ] する。この現象は [ハ] 効果と呼ばれる。

AgCl の 25°C の水におけるモル溶解度は $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。従って溶解度積は [ニ] である。0.001 mol/L NaCl 溶液中の AgCl のモル溶解度を計算せよ。

問 C 次の文章中の空欄 [ホ] , [ヘ] に適当な語句を入れ、間に答えよ.

難溶性塩と共に通のイオンを持たない塩が共存するとき、一般にこの難溶性塩の溶解度は [ホ] する。この現象は [ヘ] 効果と呼ばれる。

BaSO_4 の 25°C の水における熱力学的溶解度積は 1.0×10^{-5} である。0.01 mol/L KNO_3 溶液中の BaSO_4 のモル溶解度を計算せよ。なお、この溶液中での Ba^{2+} , SO_4^{2-} の活量係数は下記の Debye-Hückel の式より計算せよ。

$$-\log f_i = \frac{0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

ここで、 f_i は活量係数、 Z_i はイオンの電荷、 μ はイオン強度である。

[問題 3]

吸光光度分析法に関して以下の間に答えよ。

金属イオンを定量するために吸光光度分析法が用いられる。 (B) 吸収セルを通過する光の強度と吸収セル中の物質濃度及びセル幅の関係は **イ** の法則として知られている。水試料中の金属イオンは無色か又は弱く呈色するに過ぎないので、多くの場合最適な条件下で発色試薬と反応させて定量する。例えば、**ロ** の定量に 1,10-フェナントロリンを使用するが、吸光度の測定には電荷移動遷移に基づくと考えられる 510 nm 付近における強い吸収帯を利用する。 (C) 1,10-フェナントロリンを改良した発色試薬として、4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンが開発された。 (D) この試薬は水に溶解しないために溶媒抽出法を用いる。**ロ** と錯形成して生じる錯体はイオン対として抽出されるので有機相の吸光度を測定する。多くの場合 (E) 測定波長として吸収極大波長を選ぶ。あらかじめ吸光度と濃度の関係を示す **ハ** を作成し、これをを利用して試料中の濃度を求める。

問 A 文中の空欄 **イ** ~ **ハ** に適當な語句を入れよ。

問 B **イ** の法則を式で書け。ただし吸収セルを通過する前と後の光の強度を I_0 と I 、モル吸光係数を ϵ 、濃度を c 、吸収セルの幅を d とせよ。

問 C 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンは 1,10-フェナントロリンの 4, 7 位にフェニル基を導入した構造である。このことが **ロ** を定量する上でもたらす利点を議論せよ。

問 D 吸光光度分析法において溶媒抽出法を用いることがあるが、溶媒抽出法を用いることの有用性を述べよ。

問 E 測定波長として吸収極大波長を選ぶ理由を述べよ。