

[分析化学I (基礎)] (全3題)

[問題1] イオンの活量に関する以下の説明を読んで、問A~Dに答えよ。

電解質溶液におけるイオン*i*の非理想性を表すため、次式で定義する活量 (a_i) が用いられる。

$$a_i = f_i C_i$$

ここで C_i はイオン*i*の濃度 (mol L^{-1})、 f_i は である。希薄溶液では、 f_i は次式で定義される (μ) に依存する。

$$\mu = 0.5 \sum_i C_i Z_i^2$$

ここで Z_i はイオン*i*の電荷であり、 \sum_i は溶液中のすべてのイオンについて総和をとることを示す。 $\mu \leq 0.2$ の溶液では、 f_i は次式で計算することができる。

$$-\log f_i = \frac{0.51 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 \alpha_i \sqrt{\mu}}$$

これを の拡張式と呼ぶ。ここで α_i はイオンサイズパラメータである。

問A ~ にあてはまる適切な語句を記入せよ。

問B 電解質溶液では、電気的中性が成立する。これを C_i と Z_i を含む式で表せ。

問C 以下の溶液における水素イオン濃度 (mol L^{-1}) を計算せよ。酢酸の熱力学的酸解離定数は、 $K_a^\circ = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ である。 H^+ 、 CH_3COO^- のイオンサイズパラメータ α_i をそれぞれ 9.0、4.5 とする。なお、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 以下のイオンの μ に対する寄与は無視できるとする。

(1) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 酢酸溶液

(2) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 酢酸と 0.20 mol L^{-1} KCl を含む溶液

問D 問Cのように、反応に直接関与しないイオンにより、化学平衡が影響される効果を何と呼ぶか。

[問題 2] 酸化還元反応に関する以下の文を読み問 A~D に答えよ。

ビーカーに $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ MnSO_4 , $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KMnO}_4$ 及び $0.50 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ の水溶液が入っており、別のビーカーには $0.20 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeSO}_4$ 及び $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の水溶液が入っている。これらの水溶液に白金電極と塩橋を浸し、図 1 のようにガルバニ電池を組み立てた。

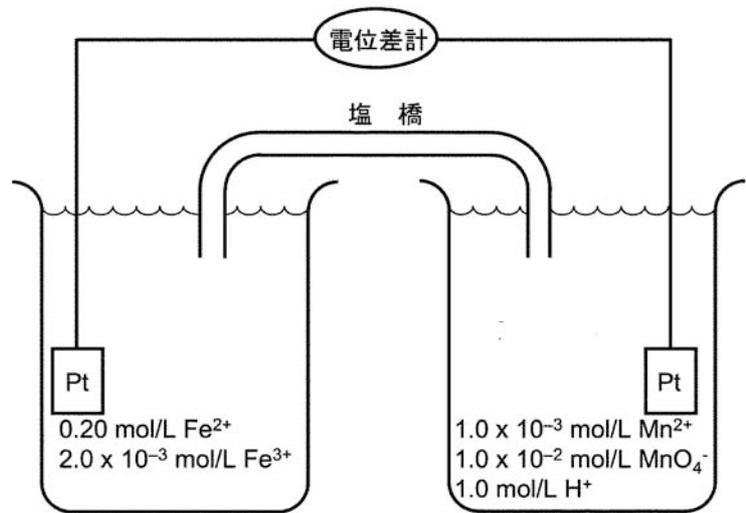
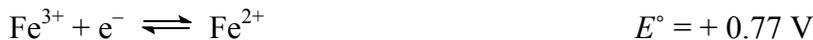
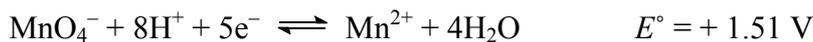
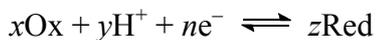


図 1 ガルバニ電池

それぞれの半電池の半反応式及び標準電極電位 E° は、



である。一般に Ox 及び Red をそれぞれ酸化体及び還元体として、半反応式と電極電位 E (V) は以下の式で与えられる。



$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^z}{[\text{Ox}]^x [\text{H}^+]^y}$$

ただし、 $[\text{X}]$ は X の濃度 (mol L^{-1}) を表す。

問 A 塩橋として、KCl で飽和させた寒天などが用いられる。その理由を 100 字程度で述べよ。キーワードとして、液間電位差、モルイオン伝導度を用いること。

問 B 上記のガルバニ電池で起こる酸化還元反応の全反応式を記せ。

問 C 問 B の酸化還元反応の平衡定数を K とする。 $\log K$ の値を求めよ。

問 D 問 B の自発反応が完全に進行して、平衡に達したときの電極電位 (V) を求めよ。

[問題3] フッ化物イオン濃度が高い水を常用すると、歯や骨のフッ素症を生じる。フッ素症は、水源のカルシウムイオン濃度が低い地域で起こりやすい。これに関連して、問A~Eに答えよ。

問A ホタル石 CaF_2 が沈殿している水におけるフッ化物イオンの平衡濃度 (mol L^{-1}) を求めよ。ただし、 CaF_2 の溶解度積は、 $K_{\text{sp}} = 4.0 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ である。

問B 問Aの溶液に $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ の炭酸カルシウム CaCO_3 を溶解すると、フッ化物イオンの平衡濃度 (mol L^{-1}) はいくらになるか。

問C 問Bのように平衡濃度を変化させる効果を何と呼ぶか。

問D フッ化物イオンは硬いルイス塩基である。次の各組でフッ化物イオンとより安定な錯体を生じるイオンはどちらか。

(1) Be^{2+} , Mg^{2+}

(2) Fe^{2+} , Fe^{3+}

(3) Al^{3+} , Tl^+

問E フッ化物イオンは、陰イオン交換樹脂を充填したカラムで他の陰イオンと分離し、電気伝導度検出器で定量できる。

(1) この機器分析法を何と呼ぶか。

(2) 陰イオンは、カラムから F^- , Cl^- , Br^- , I^- の順に溶出する。この理由を80字程度で説明せよ。キーワードとして、水和イオン半径を用いること。