

[基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A および B に答えよ. [X]は, 化学種 X の平衡モル濃度 (mol L^{-1}) を表すとする.

問 A 炭酸と炭酸カルシウムに関する以下の文章を読み, (1)~(4)に答えよ.

炭酸の酸解離平衡は, 次のように表される.



炭酸の ア を C とおくと,

$$C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

炭酸化学種の イ は以下のように定義できる.

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C}, \quad \alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C}, \quad \alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C}$$

以上の式を用いて α_2 を K_{a1} , K_{a2} , $[\text{H}^+]$ で表すと, 次式が得られる.

$$\alpha_2 = \text{ウ}$$

次に炭酸カルシウム CaCO_3 のモル溶解度 $s \text{ mol L}^{-1}$ を考えよう. 溶解平衡と溶解度積は, 次のように表される.



溶解度積の式に $[\text{CO}_3^{2-}] = \alpha_2 C$ を代入して整理すると,

$$K_{sp}' = [\text{Ca}^{2+}]C = \frac{K_{sp}}{\alpha_2}$$

K_{sp}' を エ と呼ぶ. ①純水に炭酸カルシウムを加えた過飽和溶液では,

$$s = [\text{Ca}^{2+}] = C$$

が成り立つので, 次式が得られる.

$$s = \sqrt{K_{sp}'}$$

- (1) 空欄 , , に当てはまる語句を答えよ.
- (2) 空欄 に当てはまる式を記せ.
- (3) α_0 , α_1 , α_2 を pH に対してプロットしたグラフにおいて, $\alpha_0 = \alpha_1$ となる点, および $\alpha_1 = \alpha_2$ となる点の pH をそれぞれ求めよ. 答えは小数点以下 2 桁まで記すこと.
- (4) 下線部①の溶液について, pH = 13.00 および pH = 7.00 における炭酸カルシウムのモル溶解度をそれぞれ求めよ. ここでは空気中の二酸化炭素の溶解は無視できるとする. 答えは有効数字 2 桁で記すこと.

問 B 金属錯体の生成反応と吸光光度法に関して次の文を読み, (1)~(4)に答えよ.

ブレンステッド-ローリーの酸・塩基の概念を拡張したルイスの理論によれば, 酸は 受容体であり, 塩基は 供与体である. この定義によれば錯生成反応において金属イオンは と見なすことができ, 配位子は と見なすことができる. ピアソンは酸と塩基の親和性の大小を説明するのに, 硬い-軟らかい酸と塩基理論を提唱した. これによれば, Na^+ , Mg^{2+} などは に, I^- , SCN^- などは に分類される.

吸光光度法を利用して金属イオンの濃度を定量できる. 微量の鉄を含む塩酸酸性の試料 20 mL に, 10% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 1 mL, 0.1% 1,10-フェナントロリン溶液 10 mL, 2 mol L^{-1} 酢酸ナトリウム溶液 5 mL を加え, さらに水を加えて全量を 100 mL とした. この溶液の吸収極大波長 (510 nm) の吸光度を 1 cm セルを用いて測定したところ 0.265 であった. Fe^{2+} の 1,10-フェナントロリン錯体は赤色を呈し, そのモル吸光係数は $1.10 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である. 鉄の原子量は 55.8 とする.

- (1) 空欄 ~ に当てはまる語句を答えよ.
- (2) 試料に塩酸ヒドロキシルアミン溶液および酢酸ナトリウム溶液を加える理由を, それぞれ 50 字程度で説明せよ.
- (3) 試料中の鉄の濃度 (mg L^{-1}) を求めよ. 答えは有効数字 3 桁で記すこと.
- (4) 金属錯体の吸光光度法において, 電荷移動吸収が発現すると微量金属イオンの定量に有利である. その理由を 50 字程度で説明せよ.