

## [基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A および B に答えよ.

問 A 滴定に関する次の文章を読み, (a)~(d) に答えよ.

分析化学において, 試料中の化学成分の種類を明らかにする方法は  分析, 化学成分の存在量を明らかにする方法は  分析と呼ばれる. 滴定は, 化学反応を用いて目的成分の量を調べる  分析の一種である.

滴定の一般的な原理は次のようにまとめられる. 目的成分 A を含む試料溶液に, A と反応する①滴定剤 B を含む標準液を滴下し, 終点までに加えた滴下量から A を  する. この方法が成り立つには, 以下の条件が必要である.

- 化学反応式(AとBの反応比)がわかっている.
- 副反応により A や B の濃度が変化しない.
- ②滴下した滴定剤 B が A と速やかに反応する.
- 反応の  が大きく, 反応が生成系に大きくかたよる.
- 終点で溶液の性質が明瞭に変化する.

溶液の性質としては pH や電位があり, これらを標準液の滴下量に対してプロットした  から終点が得られる. ③性質の変化が急であると終点の検出が容易である. 他にも, 溶液の色の変化で終点を決める滴定もあり, 必要に応じて  薬を用いる.

- (a) 空欄  ~  に当てはまる語句を記せ.
- (b) 下線①に関して, 滴定の精度は標準液の濃度の精度に依存する. 粉末の滴定剤 B をひょう量し溶かして標準液を作る場合, B の分子量(式量)が大きいほど, 高い精度で滴定できる. この理由を 20 字程度で説明せよ.
- (c) 下線②に関して, A と B の反応が遅いとき, 逆滴定が有効な場合がある. 逆滴定について, 「過剰」, 「未反応」の二つの語句を用いて 50 字程度で説明せよ.
- (d) 下線③に関して, 0.10 M の強酸(一価) 50.0 mL を 0.10 M の強塩基(一価)で滴定したとき, pH は当量点近傍で急激に増加する. 滴下量が 1) 47.9 mL および 2) 49.9 mL の 2 点において, それぞれ追加で 0.1 mL 滴下した際の pH 変化量を小数点第 2 位まで答えよ. 水のイオン積( $K_w$ )は  $1.0 \times 10^{-14}$  とする.

問 B 電気化学セルに関する次の文章を読み、(a)～(f) に答えよ。

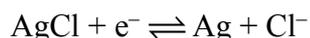
①電気化学セルは、ガルバニセルと電解セルに大別できる。ガルバニセルでは、化学反応が自発的に進行し、電気エネルギーを生じる。ガルバニセルは電極電位の測定やポテンシオメトリーなどに用いられる。

ガルバニセルにおいて電極電位は「ア」に対して測定される。「ア」は、少量の電流が流れても電位がほとんど変化しない。最も基本的なのは、水素電極である。その電位は、次の反応によって決まる。



この反応に含まれるすべての化学種が単位活量である電極は標準水素電極(NHE)と呼ばれ、その電位は規約により 0 V と定められている。

多くの実験ではもっと扱いやすい「ア」が用いられる。たとえば、銀-塩化銀電極は次の反応に基づく。



この電極の電位(V)は、次の「イ」にしたがう。

$$E = 0.222 - 0.0592 \log a(\text{Cl}^-)$$

ここで $a(\text{Cl}^-)$ は塩化物イオンの活量、 $\log$ は常用対数である。

ポテンシオメトリーの代表例は、ガラス電極による pH 測定である。一般に、ガラス電極ではガラス膜の内部に銀-塩化銀電極がある。この内部「ア」およびもう一つの外部「ア」を用いて、ガラス膜の電位を測定する。ガラス電極を試料水にひたすと、試料水の pH に応じてガラス膜の外部表面で② $\text{H}^+$ イオンが吸着または脱離し、ガラス膜の電位が変化する。ガラス電極の電位は、「イ」に似た次式で表される。

$$E = b - c \cdot 0.0592 \text{ pH}$$

ここで $b$ と $c$ は、装置や条件に依存する定数である。理想的には $c$ は1である。ガラス電極を使用するとき、はじめに二つの標準液を用いて装置を較正するのは、上式の $b$ と $c$ を求めることに相当する。酸性溶液の pH 測定には、③\text{KH}\_2\text{PO}\_4と0.025 M  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ を含む混合溶液)および pH4 標準液(0.05 M フタル酸水素カリウム [ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$ ] 溶液)がよく用いられる。

- (a) 下線①を参考にして, 電解セルの特徴を簡潔に述べよ.
- (b) 空欄  と  にあてはまる語句を記せ.
- (c) 飽和 KCl 溶液 ( $a(\text{Cl}^-) = 2.8$ ) を用いた銀-塩化銀電極と反応
- $$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$$
- が起こる電極 W を用いてガルバニセルをつくると, 電極 W がカソードとなった.  
このガルバニセルの自発反応の式を記せ.
- (d) (c)のガルバニセルにおいて, 電極 W の電位は銀-塩化銀電極に対して 0.534 V  
であった. 電極 W の電位は標準水素電極に対して何 V か.
- (e) 下線②について,  $\text{H}^+$ イオンが吸着するとき, その他の陽イオンが脱離し, 電気的  
中性が保たれる. このような反応は一般に何と呼ばれるか.
- (f) 下線③の二つの標準液は, 少量の強酸または強塩基が加えられたとき, pH の  
変化量が大きく異なる. この理由を簡潔に説明せよ.