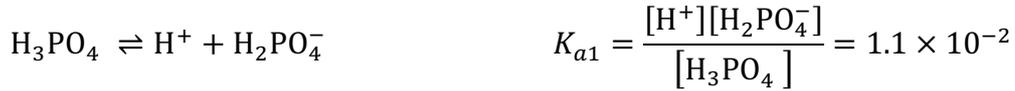


[基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A および B に答えよ.

問 A リン酸水溶液に関する次の文章を読み, (a)~(e) に答えよ.

リン酸の逐次酸解離は以下のように表される.



ここで $[\text{X}]$ は化学種 X の平衡モル濃度 (mol L^{-1}) を表す. リン酸の全濃度を C (mol L^{-1}) とすると, リン酸の各化学種の α_i は以下のように定義できる.

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C} \quad \alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C} \quad \alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C}$$

α_i は $[\text{H}^+]$ の関数となる. 図 1 は α_i の pH 依存性を示す. ここでは $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ と定義する. 図 1 はさまざまな pH の緩衝液をつくるときに有用である. 緩衝液をつくるには, たとえば ① $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, ② $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$, ③ $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$, ④ $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{PO}_4$ の溶液のうち二つを選び, 適当な比で混合すればよい.

リン酸緩衝液を実験に用いるとき問題になることの一つは, リン酸化学種と金属イオンの錯生成により金属イオンの α_i 錯体の活量が低下することである. また, リン酸化学種は多くの金属イオンと難溶性塩を生成する.

(a) 空欄 α_i と α_j に入る適切な語句を答えよ.

(b) α_2 を $[\text{H}^+]$ の関数として表す式を導け.

- (c) $\text{pH} = \text{p}K_{ai}$ における α_{i-1} と α_i の関係式を記せ.
- (d) $\text{pH} = 7.00$ および $\text{pH} = 2.70$ の緩衝液をそれぞれ 100 mL つくるには, 溶液①～④のうちどの二つを何 mL ずつ混合すればよいか.
- (e) リン酸溶液中で溶解度の低い金属イオンのグループは以下の(i)～(iii)のいずれか. この傾向はどのように一般化され説明されるか.
- (i) Ag^+, Au^+
 - (ii) $\text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
 - (iii) $\text{La}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$

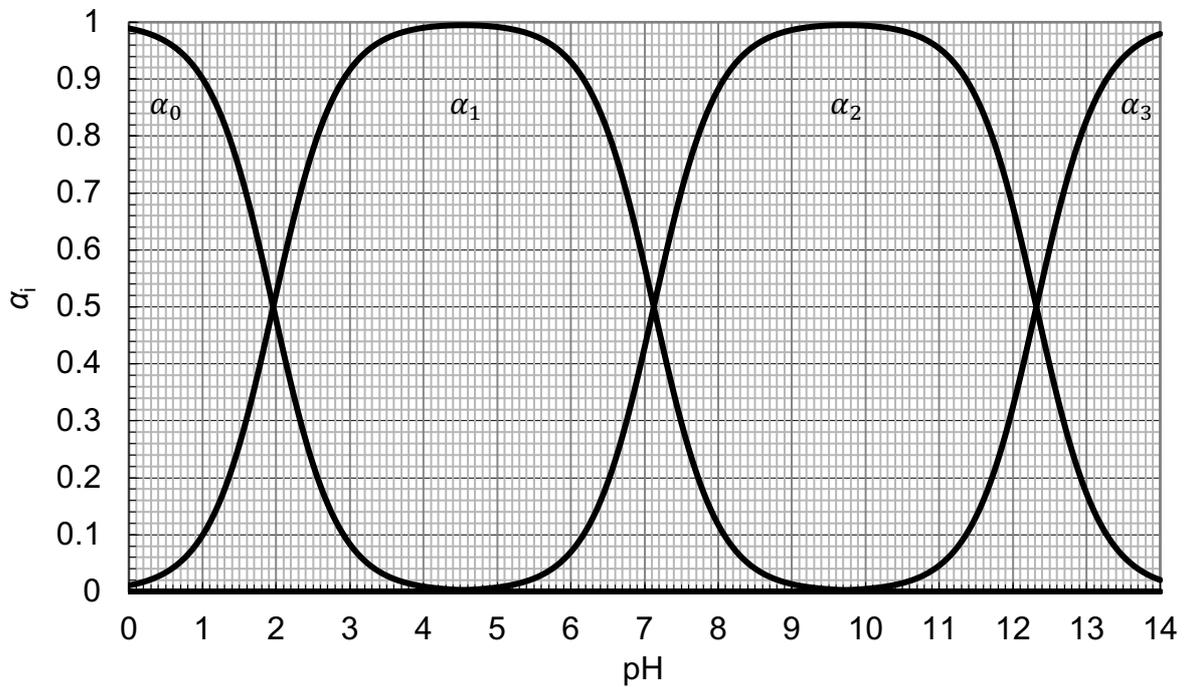


図1 リン酸の α_i の pH 依存性

問 B エナンチオマーの定量に関する以下の文章を読み, (a)~(c)に答えよ.

化合物の中にはキラリティーを有するものがあり, 右手と左手の関係のように互いに鏡像である化合物はエナンチオマーと呼ばれる. 例えば, 化学反応で得られた生成物のエナンチオマー比は反応機構の理解につながる等, その定量は重要である.

Pasteurが酒石酸アンモニウムナトリウムについて行ったように, 結晶化によってエナンチオマーを分離できる化合物の場合は, それらの 比がそのままエナンチオマー比である. しかし, このような分離が可能な化合物はまれであり, はかりにより高い精度で定量するには大量の試料を要する.

現在エナンチオマー比の定量には, カラムクロマトグラフィーが頻用される. この手法ではカラムに充填された 相が混合物を分離する役割を担い, エナンチオマーの分離には, キラリティーをもつ物質を導入した 相を用いる.

光を用いて定量する手法もあり, その代表例が旋光度測定である. 溶液試料に を入射し, 透過した光の が回転する方向および回転の大きさからエナンチオマー比の情報が得られる. この比からエナンチオマー (ee)が求められる. 旋光度は光の波長, 光路長および試料の濃度に依存する. そこで, 光源としてナトリウムの D 線 (589 nm)を用い, 光路長を 10 cm, 濃度を 1 g mL^{-1} に規格化した^①比旋光度が用いられる. この値がゼロではないとき, 試料は^②光学活性であるという.

- (a) 空欄 ~ に入る適切な語句を答えよ.
- (b) 下線部①に関して, 一対のエナンチオマー A および B の混合溶液の比旋光度 α_{Mix} を, A の比旋光度 α_A および濃度 $[A]$ (g mL^{-1})を用いて表わせ. なお溶液の濃度は A と B を合わせて 1 g mL^{-1} とする.
- (c) 下線部②に関して, 光学活性を示さない場合も試料中の溶質がキラリティーをもたないとは言い切れない. その理由を 15 字程度で述べよ.