

# 平成 23 年度 分析化学 I 定期試験

注意 答えの有効数字の桁数および単位を正しく表記すること。  
 $[x]$  は化学種  $x$  のモル濃度 ( $M = \text{mol/L}$ ) を表す。

## 問題1

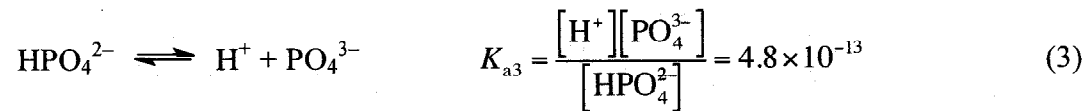
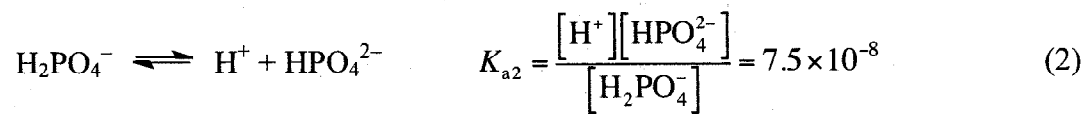
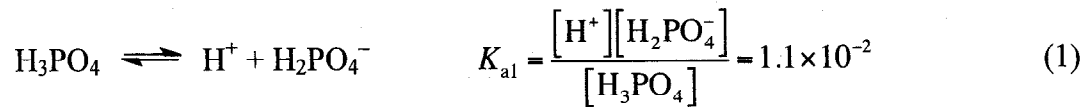
図 1 は 5 月 31 日朝日新聞に発表された空間放射線量率(単位  $\mu\text{Sv/h}$ )のデータである。分析データの取扱いの観点から、この図を読むときに注意すべきことを、箇条書きで三つ述べよ。



図 1

## 問題2

リン酸イオンは次のように酸解離する。

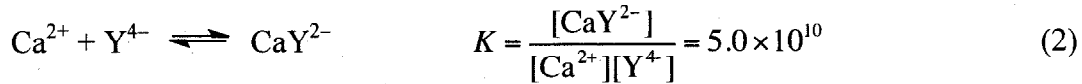
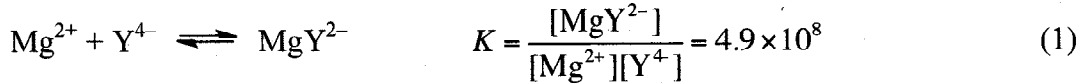


$\text{KH}_2\text{PO}_4$  (式量 136.1)  $x$  g と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (式量 142.0)  $y$  g を純水 1 L に溶かして  $\text{pH} = 7.00$  の緩衝液を調製する。これに関して、以下の問いに答えよ。

- (1) この溶液の  $\text{pH}$  を近似計算するとき、反応(1)と反応(3)は無視できる。その理由を述べよ。
- (2) リン酸の全濃度  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  が 0.100 M である緩衝液 ( $\text{pH} = 7.00$ ) を調製するには、 $x$ ,  $y$  をそれぞれ何 g にすればよいか？

問題3

マグネシウムとカルシウムのキレート滴定に関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。  
 $Mg^{2+}$ と $Ca^{2+}$ のEDTA錯生成反応は、次式で表される。



ここで $Y^{4-}$ は酸解離したEDTAである。 $Y^{4-}$ の分率 $\alpha_4$ と $MY^{2-}$ の条件付き生成定数 $K'$ は次式で定義される。

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C_{H_4Y}} \quad (3)$$

$$K' = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}]C_{H_4Y}} \quad (4)$$

ここで $C_{H_4Y}$ は錯生成していないEDTAの全濃度である。

- (1) キレート滴定では、EDTA標準液がよく用いられる。その理由をEDTA錯体の構造に基づいて述べよ。
- (2) pH 8と10において $\alpha_4$ は、それぞれ $5.4 \times 10^{-3}$ と $3.5 \times 10^{-1}$ である。pH 8と10において $1.000 \times 10^{-2}$  M  $Mg^{2+}$ 溶液 50.00 mlと $1.000 \times 10^{-2}$  M  $Ca^{2+}$ 溶液 50.00 mlを $1.000 \times 10^{-2}$  M EDTA標準液で滴定するとき、当量点における $Mg^{2+}$ と $Ca^{2+}$ の濃度はそれぞれいくらか。
- (3)  $Mg^{2+}$ と $Ca^{2+}$ を含む試料水の $Mg^{2+}$ と $Ca^{2+}$ の合計濃度を求める滴定は以下のようである。(2)の結果に基づいて、有効数字3桁以上の滴定を可能とするために、アに適した語句を入れよ。

滴定1：試料水を50.00 ml取り、pHをアに調節して、EBTを指示薬として $1.000 \times 10^{-2}$  M EDTA標準液で滴定する。

- (4)  $Mg^{2+}$ と $Ca^{2+}$ それぞれの濃度を求めるには、さらに滴定2を行う。滴定2で定量される金属イオンは何か。また、その理由を定量的に述べよ。ただし、水酸化マグネシウムと水酸化カルシウムの溶解度積は、それぞれ $1.2 \times 10^{-11}$ と $5.5 \times 10^{-6}$ である。

滴定2：試料水を50.00 ml取り、pHを12に調節して、NN指示薬を用いて $1.000 \times 10^{-2}$  M EDTA標準液で滴定する。

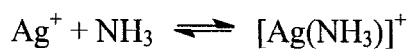
- (5)  $1.000 \times 10^{-2}$  M EDTA標準液は、操作1では33.96 ml、操作2では18.20 mlを要した。もとの試料水中の $Mg^{2+}$ と $Ca^{2+}$ の濃度を求めよ。

問題4

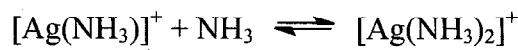
臭化物イオンの重量分析について、以下の問に答えよ。臭化銀の溶解度積は、次の値を用いよ。

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 4.0 \times 10^{-13}$$

- (1)  $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  NaBr 水溶液 200 ml を試料とするとき、平衡時の  $\text{Br}^-$  濃度を  $5.0 \times 10^{-7} \text{ M}$  とするためには、 $0.1 \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$  溶液を何 ml 加えればよいか？
- (2) 試料水にアンモニアが含まれている場合を考える。アンミン銀錯体の逐次生成定数は以下のものである。



$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 2.5 \times 10^3$$



~~$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = 2.5 \times 10^3$$~~

$$k_2 = \frac{[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Ag}^+(\text{NH}_3)][\text{NH}_3]} = 1.0 \times 10^4$$

次式で定義される  $\text{Ag}^+$  の分率を、生成定数とアンモニア濃度の関数として表せ。

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}}}$$

ここで、 $C_{\text{Ag}}$  は銀(I)イオンの全濃度である。

- (3)  $0.010 \text{ M}$   $\text{NH}_3$  を含む溶液における  $\text{AgBr}$  の条件付き溶解度積

$$K'_{sp} = C_{\text{Ag}}[\text{Br}^-]$$

を求めよ。

- (4) 試料水 200 ml が、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$   ~~$\text{AgNO}_3$~~  <sup>NaBr</sup> と  $0.010 \text{ M}$   $\text{NH}_3$  を含んでいる。このとき、平衡時の  ~~$\text{Br}^-$~~   <sup>$\text{Br}^-$</sup>  を  $5.0 \times 10^{-7} \text{ M}$  とするためには、 $0.1 \text{ M}$   $\text{AgNO}_3$  溶液を何 ml 加えればよいか？ただし、混合に伴う  $\text{NH}_3$  濃度の変化は無視できるとする。

問題5

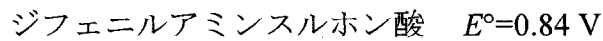
0.100 M  $\text{Cu}^+$ 溶液 100.0 mL を 0.100 M  $\text{Ce}^{4+}$ 溶液で滴定する酸化還元滴定に関して以下の問に答えよ。以下の標準酸化還元電位を用いよ。



- (1) この滴定は強酸性溶液で行う必要がある。その理由を述べよ。
- (2) 滴定溶液の電極電位を縦軸、 $\text{Ce}^{4+}$ 溶液滴下量を横軸にとって、滴定曲線を描け。 $\text{Ce}^{4+}$ 溶液滴下量が 50.0, 100.0, 200.0 mL のときの電位の値を記入すること。ネルンスト式は次式を用いよ。

$$a\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons b\text{Red} \quad E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

- (3)  $\text{Ce}^{4+}$ 溶液を 100.0 mL 滴下したときの  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ の平衡濃度を求めよ。
- (4) この滴定の終点を検出するのに最も適当な酸化還元指示薬を以下から選択せよ。



以上