

## [分析化学 I (基礎)] (全 3 題)

## [問題 1]

緩衝溶液に関する以下の説明を読んで、問 A-D に答えよ。

弱酸とその  塩基,あるいは弱塩基とその  酸からなる水溶液は緩衝溶液であり,酸や塩基を加えても溶液の pH は大きく変化しない.緩衝溶液の pH の変わりにくさは  と呼ばれる.弱酸 HA を  $a$  モルと水酸化ナトリウムを  $x$  モル溶かして得られる緩衝溶液の pH は  $a, x$  および HA の酸解離定数  $K_a$  を用いて

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{  }$$

と表せる.

問 A  -  にあてはまる適切な語句および式を記入せよ.

問 B  が最大となる緩衝溶液を調製するには,弱酸 HA  $a$  モルに対して水酸化ナトリウムを何モル加えればよいか.  $a$  を用いて表せ.

問 C 酢酸,スルファミン酸およびオルトホウ酸が手元にある.これらのうちのひとつと水酸化ナトリウムを用いて pH 9.40 の緩衝溶液を調製する.どの酸を用いるべきか,その理由とともに答えよ.また用いる酸に対する水酸化ナトリウムのモル比を求めよ.ただし,酢酸とスルファミン酸の酸解離定数,およびオルトホウ酸の第一酸解離定数をそれぞれ  $1.80 \times 10^{-5}$ ,  $1.00 \times 10^{-1}$ ,  $5.88 \times 10^{-10}$  mol/L とする.

問 D 0.10 mol/L ギ酸と 0.085 mol/L ギ酸ナトリウムの混合溶液の pH はいくらか.また,この溶液を純水で 10 倍に希釈したときの pH はいくらか.ただし,ギ酸の酸解離定数は  $1.80 \times 10^{-4}$  mol/L とする.

## [問題2]

重量分析に関する以下の説明を読んで、問A～Dに答えよ。

重量分析では、条件を選べば、共存イオンが存在しても目的成分を定量することができる。Cu<sup>2+</sup>イオンとNi<sup>2+</sup>イオンをそれぞれ約1 mmol/L含む試料溶液がある。25℃でこれに塩酸を加え、次に硫化水素を吹き込むと、が沈殿した。平衡に達したとき、硫化水素の全濃度は0.10 mol/L、水素イオン濃度は0.30 mol/Lであった。

をろ過して集め、空气中で1000℃に加熱してを得た。の質量は、76.3 mgであった。ただし25℃において、硫化ニッケル、硫化銅(II)の溶解度積 $K_{sp}$ は、それぞれ $1 \times 10^{-24}$ 、 $9 \times 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。また、硫化水素の酸解離定数は以下の通りである。

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.2 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

原子量は以下の値を用いること。N = 14.0, O = 16.0, S = 32.1, Ni = 58.7, Cu = 63.5.

問A とのそれぞれに適切な物質の化学式を書け。また、重量分析においてこれらはそれぞれ何形と呼ばれるか。

問B が沈殿して平衡に達したとき、もう一方の金属イオンは何 mol/L 以下であれば沈殿しないと考えられるか。

問C として沈殿した金属イオンは、試料溶液に何モル含まれていたか。

問D Ni<sup>2+</sup>イオンの重量分析によく用いられる有機沈殿剤は、ジメチルグリオキシムである。この構造式を記せ。また、この有機沈殿剤を用いる利点を二つ挙げよ。

## [問題 3]

電極反応に関する以下の説明を読んで、問 A, B に答えよ。

次のような半電池反応がある。



ここで Ox は酸化体, Red は還元体,  $n$  は反応に関与する電子数を表す。25 °C におけるこの反応の標準水素電極に対する電極電位 (還元電位)  $E$  は次のネルンスト式で表される。

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_{\text{Red}}^y}{a_{\text{Ox}}^x}$$

ここで  $E^\circ$  は標準電極電位 (還元電位),  $a_{\text{Ox}}$ ,  $a_{\text{Red}}$  はそれぞれ Ox と Red の活量である。以下の問において、イオンの活量係数は 1, すなわち活量 = モル濃度とし、固体および 1 atm の気体の活量は 1 とする。

問 A 下記のように鉄, 銀を電極とする電気化学セルがある。



25 °C におけるこのセルの起電力を計算し、自発反応の化学反応式を示せ。ただし、標準電極電位  $E^\circ$  は次のようである。



問 B 下記のように水素電極, 飽和カロメル電極により構成された電気化学セルがある。



水素電極の水溶液は、酸 HA の 0.10 mol/L 溶液である。25 °C におけるこのセルの起電力は +0.424 V であった。酸 HA の酸解離定数を求めよ。ただし、飽和カロメル電極の電極電位は +0.241 V である。