

[分析化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1]

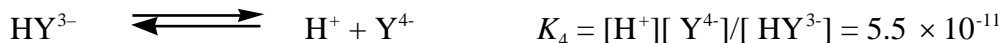
[a]から[t]に適切な言葉を入れて文章を完成させよ。

- 問 A 無機塩の飽和溶液での、陰イオンと陽イオンの濃度の積を[a]という。多くの場合、無機塩の溶解度は温度が上昇すると増加する。塩化銀の飽和溶液に、塩化物イオンを加えると新たに沈殿が生じ、[b]の濃度が減少する。この現象は[c]とよばれる。塩化物イオンをさらに加えると[d]を生成し、沈殿の溶解度は[e]する。また、塩化銀の溶解度は硝酸カリウムを加えると次第に[f]する。この現象は[g]とよばれる。電解質である硝酸カリウムの共存による[h]の減少により説明される。
- 問 B Brønsted と Lowry によれば酸は[i]供与体であり、塩基は受容体である。酸、塩基の強さは溶媒に依存する。塩酸、過塩素酸は本来酸としての強さは異なるが、水溶液中では酸 H_3O^+ の強さにまで下げられる。このような現象は[j]として知られている。[k]は酸、塩基の概念を拡張し、酸は[l]の受容体であり、塩基は供与体であるとした。この定義によれば錯生成反応において中心金属イオンは[m]であり、配位子は[n]である。
- 問 C 酸化および還元反応は電子移動を伴うものであり、常に同時に進行する。ガルバニセルは次のような電池図で表される。
 $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (1 \text{ mol l}^{-1}) \parallel \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol l}^{-1}) \mid \text{Cu}$
二つの半セルの溶液は||で表される[o]で連結されている。[p]電極はアノードであり、電子は外部の導線を通してカソードの[q]電極に至り、この電極の[r]のために消費される。この電池の[s]は二つの半セルの標準電位の差であり溶液のイオンの活量に依存するが、この関係は[t]によって表される。

[問題 2]

エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を用いるキレート滴定に関して次の問に答えよ。数値は有効数字 2 桁で答えよ。

- 問 A 一般に金属イオンと EDTA の錯体は、エチレンジアミンや酢酸などの錯体よりも安定である。この効果を何と呼ぶか。またその効果の原因について、知るところを記せ。
- 問 B EDTA は四塩基酸であって、以下のように酸解離する。

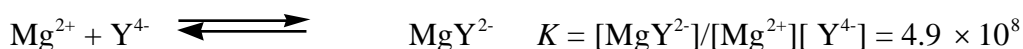
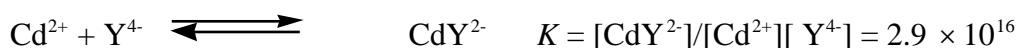


ここで Y^{4-} は解離形の EDTA である。金属と錯生成していない EDTA の総濃度 (C_Y) は次式で表される。

$$\begin{aligned} C_Y &= [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}] \\ &= (1/\alpha_4) [\text{Y}^{4-}] \end{aligned}$$

- (a) 上式における Y^{4-} の分率 (副反応係数) の逆数 ($1/\alpha_4$) を, 逐次酸解離定数 ($K_1 \sim K_4$) と水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を用いて表せ。
- (b) pH 5.0 における α_4 の値を求めよ。

問 C カドミウムイオンおよびマグネシウムイオンと EDTA との錯生成反応は次式で表される。



- (a) カドミウムイオンとマグネシウムイオンのそれぞれについて pH 5.0 における条件安定度定数 (K') を求めよ。ただし, 一般に金属 M^{2+} に対して, $K' = K \alpha_4 = [\text{MY}^{2-}]/[\text{M}^{2+}] C_Y$ とする。
- (b) pH 5.0 の $0.10 \text{ mol l}^{-1} \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 100 Mℓ に 0.10 mol l^{-1} EDTA 溶液を 100 Mℓ を加えたとき, 溶液中に残っているカドミウムイオンの濃度は $2.2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ と計算される。pH 5.0 の $0.10 \text{ mol l}^{-1} \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 100 Mℓ に 0.10 mol l^{-1} EDTA 溶液 100 Mℓ を加えたとき, 溶液中に残っているマグネシウムイオンの濃度を求めよ。
- (c) 上の結果からカドミウムイオンとマグネシウムイオンのそれぞれについて, pH 5.0 で EDTA 滴定できるか否か判断せよ。