

【第1章】

1. 次の名称をもつ SI 組立量を、例にならって SI 基本単位で表せ。

例) 力 $N: m\ kg\ s^{-2}$

① エネルギー J ② 圧力 Pa ③ 電荷 (電気量) C

① kgm^2s^{-2} ② $Nm^{-2} = kgm^{-1}s^{-2}$ ③ As

2. 表 1-1 で、「物質の量 (モル)」の定義に「アボガドロ定数」という用語は見えないが、間接的に定義されている。どのような定義か。

12 g の ^{12}C が含む C 原子数

3. 日ごろ使う「桁を表す接頭語」には、どのようなものがあるか。

例として：

重さの単位として、kg (接頭語 k)

長さの単位として、mm (接頭語 m), km (接頭語 k)

面積の単位として、ha (接頭語 h)

気圧の単位として、hPa (接頭語 h)

コンピューター関係

メモリー量の単位として、MB (接頭語 M), GB (接頭語 M), TB (接頭語 M)

動作周波数の単位として、MHz (接頭語 M), GHz (接頭語 G)

4. 気体の場合、体積分率とモル分率はほぼ同じ値になる。なぜか。

理想気体の場合、気体の種類によらず $PV = nRT$ の関係が成り立つ。体積分率は、 $p, T =$ 一定として考えるので、以下の例のように体積分率はモル分率に等しくなる。

$$V = \frac{nRT}{p} = kn \quad \text{なので} \quad \frac{V_1}{V_1+V_2} = \frac{kn_1}{kn_1+kn_2} = \frac{n_1}{n_1+n_2}$$

5. 体積を測るガラス器具には、使う直前に共洗いすべきものと、してはいけないものがある。それぞれ例をあげ、理由も述べよ。

＜共洗いするもの＞

ホールピペット、ビュレット

これらの場合、試料溶液の濃度が問題となる。共洗いせずに、洗浄した蒸留水がわずかにでもこれらのなかに残っていると、それだけ薄まってしまい濃度が変わってしまう。そこで、こうした濃度変化を防ぐために、共洗いをする必要がある。

＜共洗いしてはいけないもの＞

メスフラスコ

メスフラスコは通常、溶液を正確に希釈するために使う。ホールピペットで試料溶液をメスフラスコに移したのち希釈する。ここで、メスフラスコを試料溶液で共洗いしてしまうとホールピペットの試料溶液のほか、共洗いでも試料溶液が余分に入ってしまうことになり、正確な希釈率がわからなくなってしまう。そのため、通常メスフラスコは共洗いしてはいけない。

【第2章】

1. 確定誤差と不確定誤差はどのようにちがうか。

確定誤差は何か決まった原因がデータ (測定値) にいつも一方向のかたよりを生む誤差で、「系

統誤差」ともいう。確定誤差は、原因がわかれば除去ないし補正できる。一方、想定される系統誤差の原因をみな除いたうえ測定をくり返しても、なお不規則な誤差が残る。そうした誤差を不確定誤差、あるいは「偶然誤差」や「ランダム誤差」ともいう。

2. 真度と精度はどのようにちがうか。

真度は、測定をくり返した際、平均値が真の値（と認められる値）にどれだけ近いかをいう。かたや精度は、各データが平均値のまわりに集中している度合い、つまり再現性の尺度をいう。精度が高い分析でも必ずしも真度も高いとはいえず、二つは違う概念であるが、分析の目的に応じて、両者が満足できてはじめて「適切な分析」といえる。

3. 測定値の標準偏差とは、どのような意味をもつ量か。

測定値のばらつきの原因が不確定誤差なら、データは正規分布になる。標準偏差 σ は平均値 μ を中心としてその広がりを表す指標（ $\mu \pm \sigma$ の範囲に68%の測定値が分布する）であり、通常、精度の指標となる。

4. 測定値は、有効数字に注意して表記する。なぜか。

前問のように測定値は通常 $\mu \pm \sigma$ として表される誤差を含む値である。したがって、平均値 μ の桁数は σ の値によって決まり、それよりも低い桁の数値は意味をもたない。したがって、適切な有効桁数が存在する。

5. 組成標準物質はなぜ必要か。また、どのように利用するか。

分析値の真度を評価することは通常難しく、絶対的な方法はない。しかし、その評価のための手段の一つとして組成標準物質が知られており、現在、さまざまな機会に用いられている。すなわち、実際の分析試料と同様な組成をもち、目的成分の正確な濃度（保証値）、均一性や保存性の保証された物質が組成標準物質である。この標準物質を実際の分析試料と同時に分析し、その分析値と標準物質の保証値を比較すれば、分析値（分析法）の信頼性、とりわけ真度を評価できる。行った分析の結果が標準物質の保証値と合うなら、分析法は信頼でき、分析値も真値に近い（真度が高い）と判断できる。

【第3章】

1. 水はイオンをよく溶かす。なぜか。

水がイオンをよく溶かす理由として、おもに比誘電率が非常に大きいことと、水和があげられる。以下にその内容をまとめる

1) 水が大きな比誘電率をもつ理由とイオンの溶解度への効果

比誘電率の大小は、媒質の分極率で決まり、分極率が大きいほど比誘電率も大きい。分極率は分子の双極子モーメントを反映するため、一般に双極子モーメントが大きい分子の集団ほど比誘電率が大きい。水分子の双極子モーメントは大きいですが、双極子モーメントだけで水の異常に大きい比誘電率は説明できない。水の異常性は、水素結合を通じて分子の双極子モーメントが一方方向に整列し、巨大分子のようにふるまうことなどに由来するといわれている。

クーロンの法則により比誘電率が大きいほど、電荷どうしに働く力は弱い。水の比誘電率はきわめて大きく、水中の電荷どうしに働く引力も反発力も、ほかの溶媒中に比べてたいへん小さい。すなわち、塩が溶ける際の、陽イオン-陰イオン間の引力が切れ、イオンが自由になるためのエネルギーが小さくてすむため、塩が溶けやすい。

2) 水和

水和とは、イオンと、大きな双極子モーメントをもつ水分子との間には静電引力が働き、その結果、水分子は一部水の構造を乱してイオンの周りに集まりイオンが安定化する現象をさす。この水和により水中でイオンが安定に存在できるようになる。

2. 電解質効果とは何か。

電解質が溶質の活量（活量係数）を変える現象を電解質効果という。電解質効果には、次の二つの特徴がある。

- ① 効果の大きさは、電解質の種類にはあまり関係なく、おもにイオン強度で決まる。
- ② 平衡にかかわる物質の電荷が大きいほど効果は大きい。

3. 水溶液中のイオンの活量と活量係数の関係について説明せよ。

電解質溶液中のイオンは、溶液中の電解質とイオン対をつくり動きにくくなる。そのなかで自由なイオンの濃度を活量とよび、その割合が活量係数である。

4. 気体、液体、固体の活量はどのように定義されるか。

混合物の活量は、本来はモル分率に基づいて定義される。しかし、

溶質：モル濃度

気体：分圧

溶媒：本来の定義を用い、薄い溶液なら $a = 1$ （モル分率 = 1）

固体：本来の定義を用い、純粋な固体なら $a = 1$ （モル分率 = 1）

を用いる。

5. 活量係数を計算するデバイーヒュッケルの式には改良型がある。どのようなものがあるか調べてみよ。

最も一般的な改良型に拡張デバイーヒュッケルの式があり、以下のような式である。

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{\mu}}{1+B\sqrt{\mu}} + C\mu$$

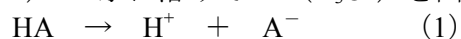
さらに $(+D\mu^2)$ を付け加えることもある。詳しくは以下の参考書などを参照のこと。『アトキンス物理化学（第8版）（上）』、東京化学同人（2009）pp.167-170。

【第4章】

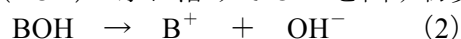
1. 酸・塩基の定義三つ（4.1 節）を比べ、それぞれの特徴を述べよ。

（a）アレニウスの酸・塩基

酸（HA）： 水に溶けて H^+ (H_3O^+) を出す物質



塩基（BOH）： 水に溶けて OH^- を出す物質



と定義されるが、水溶液にしか適用できないなどの問題点がある。

（b）ブレンステッド-ローリーの酸・塩基（プロトン説）

酸： 何かに H^+ を与える物質

塩基： 何かから H^+ を受けとる物質

と定義され、水以外の溶媒（非水溶媒）にも応用でき、酸塩基反応を定量的に扱うために最も適した定義であり、分析化学で最も重要である。

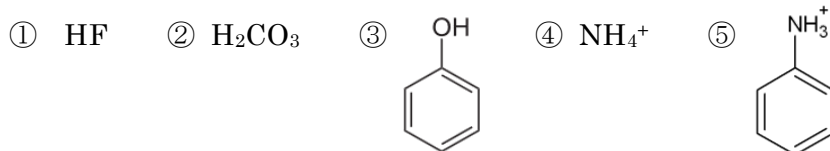
（c）ルイスの酸・塩基（電子説）

酸： 何かから電子対を受けとる物質

塩基：何かに電子対を与える物質
と定義され、錯生成反応を始めとする多様な有機化学反応も酸・塩基反応とみなせる。ただし、酸・塩基の中和を定量的に扱えないなどの問題もある。

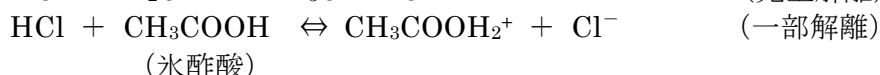
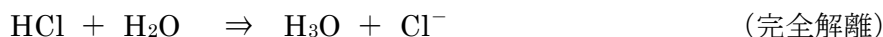
2. 以下の塩基の共役酸は何か。

- ① フッ化物イオン ② 炭酸水素イオン ③ フェノキシドイオン
④ アンモニア ⑤ アニリン



3. 強酸の水溶液は、酸の種類によらず、酸として同じ性質を示す（水の水平化効果）。なぜか。

HCl と HClO₄ の酸として強さを比較すると、氷酢酸中では HClO₄ は完全解離するが、HCl は一部しか解離しない。すなわち、HClO₄ は本来的には HCl よりも強い酸である。一方、水溶液中ではどちらも完全解離する。このため、強酸（HCl, HNO₃, HClO₄ など）の場合には定量的に H₃O⁺ が生成するので、水溶液の酸性度は H₃O⁺ の強さによって決まってしまう、H₃O⁺ の強さに均一化してしまう。

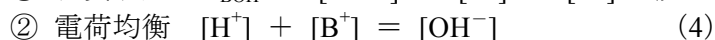
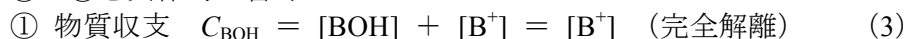


4. 強酸と弱酸の水溶液の pH 計算法（4.6 節）を参考に、強塩基と弱塩基の水溶液の pH 計算法を説明せよ。

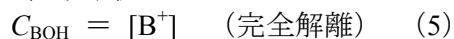
1) 強塩基水溶液の pH



上記①～③を具体的に書く。



③ 化学平衡



(1) 塩基の濃度が高く、 $C_{\text{BOH}} = [\text{B}^+] \gg [\text{H}^+]$ ($C_{\text{BOH}}^2 \gg K_w$) とみてよいときは $[\text{OH}^-] = [\text{B}^+] = C_{\text{BOH}}$ だから、 $\text{pOH} = -\log_{10} C_{\text{BOH}}$ となるので、 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log_{10} C_{\text{BOH}})$

(2) 酸の濃度が薄くて (1) の条件が成り立たないときは、式 (32) と 式 (33) を式 (31) に代入し、次の結果を得る。

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{BOH}} + \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} \quad (7)$$

整理すると、次の二次方程式になる。

$$[\text{OH}^-]^2 - C_{\text{BOH}}[\text{OH}^-] - K_w = 0 \quad (8)$$

方程式を解き、次の結果を得る。

$$[\text{OH}^-] = \frac{C_{\text{BOH}} + \sqrt{C_{\text{BOH}}^2 + 4K_w}}{2} \quad (9)$$

2) 弱塩基水溶液の pH

弱塩基 B の水溶液中では、次の二つの平衡が成り立つ.



弱塩基の総濃度を C_B として、本文中の 3 条件はこう書ける.

$$\textcircled{1} \text{ 物質収支: } [B] + [BH^+] = C_B \quad (12)$$

$$\textcircled{2} \text{ 電荷均衡: } [BH^+] + [H^+] = [OH^-] \quad (13)$$

$$\textcircled{3} \text{ 化学平衡: } ([BH^+][OH^-])/[B] = K_b \quad (14)$$

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (15)$$

式 (13) の $[BH^+] = [OH^-] - [H^+]$ と、式 (12) を整理した $[B] = C_B - ([OH^-] - [H^+])$ を式 (14) に代入し、式 (16) を得る.

$$\frac{[OH^-]([OH^-] - [H^+])}{C_B - ([OH^-] - [H^+])} = K_b \quad (16)$$

式 (15) と式 (16) を組み合わせれば、次の三次方程式ができる.

$$[OH^-]^3 + K_b[OH^-]^2 - (K_b C_B + K_w)[OH^-] - K_b K_w = 0 \quad (17)$$

三次方程式を解くのは面倒だから、ふつうは状況をよくにらみ、可能な範囲で簡単化 (近似) する.

① $[OH^-] \gg [H^+]$ ($K_b C_B \gg K_w$) の場合

式 (16) の $[H^+]$ は無視できるため、次のように簡単化する.

$$\frac{[OH^-]^2}{C_B - [OH^-]} = K_b \quad (17)$$

書き直せば次の二次方程式になる.

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b C_B = 0 \quad (18)$$

方程式を解き、次の結果を得る.

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_B}}{2} \quad (19)$$

② さらに $C_B \gg [OH^-]$ ($C_B \gg K_b$) とみてよい場合、式 (45) はこう簡単化できる.

$$[OH^-]^2 = K_b C_B \quad (20)$$

両辺の対数をとって整理し、次の結果を得る*.

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_B) \quad (21)$$

pH は式 (22) に従う.

$$pH = 7 + 1/2 (pK_a + \log_{10} C_B) \quad (22)$$

5. 自然界や暮らしのなかの緩衝液の例を調べ、どんな役割をしているか考察せよ.

海水：海水の pH はほぼ 8.1 で安定している. 海水の緩衝作用にかかわっているのは、二酸化炭素/炭酸/炭酸水素イオン/炭酸イオン、ホウ酸およびマグネシウムイオン ($Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons MgCO_3$) といわれている.

血液：血液の pH は 7.40 ± 0.05 の範囲に抑えられている. 血液中では以下のような四つの緩衝システムが機能している. このうち、①の炭酸水素塩緩衝系が最も重要と考えられている.

① 炭酸水素塩緩衝系 (HCO_3^-)

② リン酸緩衝系 (HPO_4^{2-})

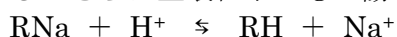
③ ヘモグロビン緩衝系

④ 血しょうタンパク質緩衝系

唾液：口腔内の pH は通常 6.8~7.0 に保たれている. これには、血液と同様、唾液のもつ炭酸水素塩緩衝系 (HCO_3^-) やリン酸緩衝系 (HPO_4^{2-}) の働きによる. 酸っぱいもの (クエン酸,

酢酸などの酸を多量に含む)を食べると唾液が分泌されるが、これは唾液のもつ緩衝作用で、口腔内の pH を上げ、変化を和らげようとする生理的な反応である。

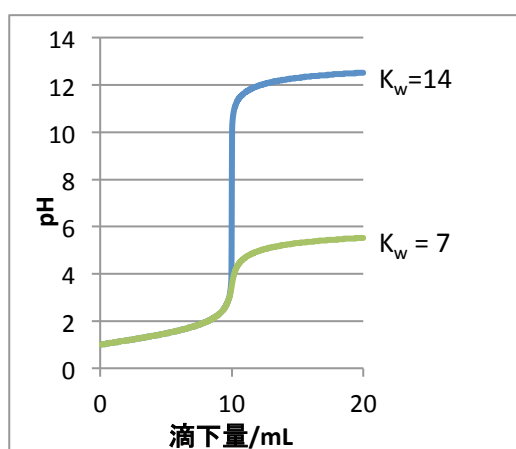
土壌溶液：さまざまな緩衝系が働いているが、なかでもやはり炭酸塩・炭酸水素塩の作用が重要である。さらに土壌粒子のもつ陽イオン交換基が、次の反応によって緩衝作用を示す。



また、食品のなかに緩衝能をもつものが知られている。口内が pH 5.5 以下となると歯がとけだし虫歯の原因となるが、それを防ぐ緩衝能をもつ食品が知られている。また、制酸薬とよばれる胃酸を中和する薬（炭酸水素ナトリウムなど）は、胃のなかで緩衝液となり、胃の pH 低下を抑える。

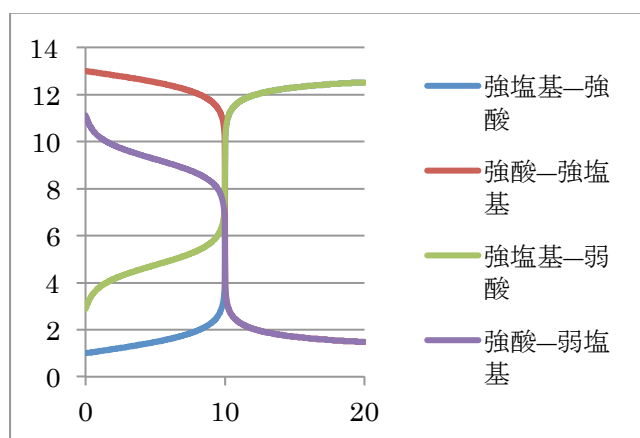
【第5章】

1. 水のイオン積 K_w が 10^{-14} ではなく 10^{-7} なら、「強酸+強塩基」の滴定曲線はどうなるだろうか。



上の図は $pK_w = 7$ としたときの滴定曲線を示す。 $pK_w = 14$ の場合に比べて pH のジャンプが小さくなるのがわかる。これは、錯滴定、沈殿滴定などでそれぞれ生成定数や溶解度積が大きくなったときの変化と同じで、当量点後も酸の濃度が下がらないことに起因する。

2. 強塩基の試料溶液を強酸で滴定する場合、滴定曲線はどうなるだろうか。
3. 「強酸+弱塩基」の滴定曲線はどうなるだろうか（5.2.2 項を参照）。



- ① 強塩基 (NaOH) で強酸 (HCl) を滴定
- ② 強酸 (HCl) で強塩基 (NaCl) を滴定
- ③ 強塩基 (NaOH) で弱酸 (酢酸) を滴定
- ④ 強酸 (HCl) で強塩基 (アンモニア水) を滴定

(濃度はすべて 0.1 mol dm^{-3} , アンモニアの $pK_b =$ 酢酸の $pK_a = 4.7$ として計算) の例を示す.

pH = 7 の直線に関して, ①と②, また③と④は線対称となる.

4. 上記の 2 と 3 にふさわしい pH 指示薬は何か.

②, ④ともに酸性側で変化するメチルオレンジなどが適している. ②の場合は, 変色域からはフェノールフタレインも使用可能であるが, 赤色から無色への変化は, 見にくいので通常は使われない.

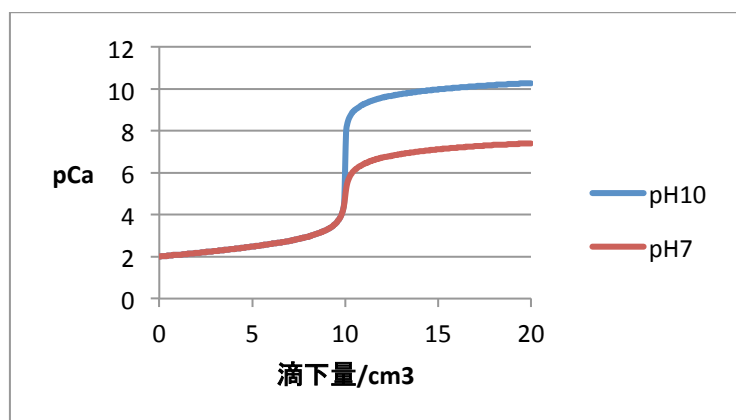
【第 6 章】

1. 逐次安定定数と全生成定数は, どんな関係にあるか.

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n$$

2. 例題 6.2 の条件をもとにおおよその滴定曲線を描け.

3. pH 7.0 のとき, $0.0100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ca}^{2+}$ 水溶液 10.00 cm^3 を $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA 標準液で滴定するとしよう. 滴定曲線はどうなるか.



二つの pH での滴定曲線は上記の図のようになる.

4. pH 3.0 のとき, Cd^{2+} と Fe^{3+} の EDTA 錯体が見かけの安定度定数はそれぞれいくらか. また, pH 3.0 で Cd^{2+} と Fe^{3+} の EDTA 滴定はできるか. 理由も述べよ.

pH = 3 のときの $\alpha_4 = 2.5 \times 10^{-11}$ なので

$$K'_{\text{CdY}} = 3.5 \times 10^{16} \times 2.5 \times 10^{-11} = 8.8 \times 10^5$$

$$K'_{\text{Fe}^{III}\text{Y}} = 1.3 \times 10^{25} \times 2.5 \times 10^{-11} = 3 \times 10^{14}$$

Fe^{3+} の条件安定度定数は 10^8 より大きいので滴定可能だが, Cd^{2+} の滴定はできない.

5. 日本では, Ca 塩と Mg 塩の総濃度 (総硬度) を CaCO_3 に換算し, その mg dm^{-3} 値を水の硬度とする. pH 10 に調整した 50.0 cm^3 の水試料を, $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA 標準液で滴定したところ, 終点までに 2.3 cm^3 の EDTA 標準液を要した. 水試料の硬度を計算せよ.

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 0.0100 \times 2.3/50.0 = 4.6 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

CaCO_3 の式量は 100 であるので, 硬度 = $4.6 \times 10^{-4} \times 100 = 4.6 \times 10^{-2} \text{ g dm}^{-3}$
すなわち, $46.0 \text{ (mg dm}^{-3}\text{)}.$

【第 7 章】

1. 難溶性塩の溶解度積と溶解度は, 何を意味するか.

溶解度は難溶性塩の飽和溶液の溶液濃度を表し、S で表記されることが多い。溶解度積(K_{sp})は難溶性塩の溶解平衡における平衡定数を表す。いま、 M_mX_n という塩の溶解平衡を考えると、



純粋な固体の活量 = 1 なので

$$K_{sp} = [M]^m[X]^n$$

となる。また、このとき溶解度 S と K_{sp} の関係は

$$K_{sp} = (mS)^m(nS)^n = m^m n^n S^{m+n}$$

となる。

2. $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の Cu^{2+} を含む溶液の pH を、酸性から塩基性に変えるとき、沈殿がではじめる pH はいくらか。pH を変えた際の体積変化は無視でき、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の溶解度積は $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-19}$ とする。

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1.6 \times 10^{-19}}{[\text{OH}^-]^2} \leq 10^{-2}$$

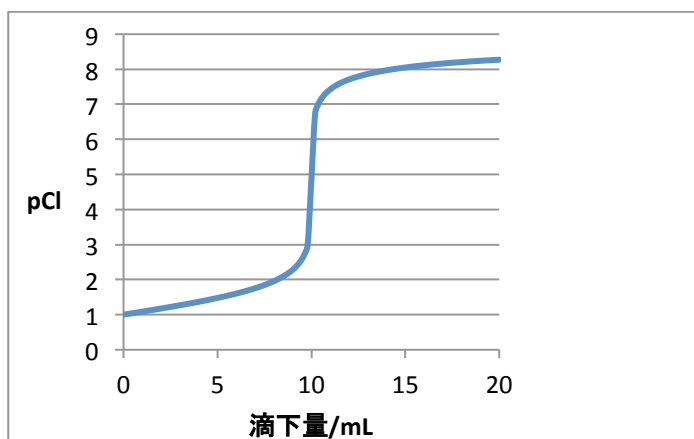
$$[\text{OH}^-]^2 \geq \frac{1.6 \times 10^{-19}}{10^{-2}} = 1.6 \times 10^{-17}$$

$$[\text{OH}^-] \geq 4.0 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} \geq \log(4.0 \times 10^{-9}) + \text{p}K_w = 5.6$$

つまり pH = 5.6 以上で沈殿する。

3. 例題 7.3 の滴定曲線を完成せよ。



例題 7.3 の方法で pCl を計算すると上記のような滴定曲線が得られる。

4. $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ のチオシアン酸イオンを含む溶液 10.0 cm^3 を、 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 硝酸銀標準液で滴定した。当量点でチオシアン酸イオンの濃度はいくらになるか。AgSCN の溶解度積は $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-12}$ とする。

当量点では、「溶液+沈殿」全体で、銀イオンとチオシアン酸イオンの総量は等しく、塩化銀の飽和溶液なので、 $[\text{SCN}^-]$ は次のようになる。

$$[\text{SCN}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{so}}$$

すなわち、 $[\text{SCN}^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

【第8章】

1. 次の用語の意味を説明せよ。

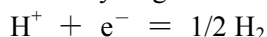
① 標準電極電位 ② 標準水素電極 ③ ガルバニ電池

① 標準電極電位

下記の SHE を参照電極にして測定される標準状態での半電池反応の起電力と定義される．標準状態とは 25 °C, 10⁵ Pa, 電極反応にかかわるすべての化学種の活量が 1 に等しい状態である．

② 標準水素電極

SHE (standard hydrogen electrode) と略記され、次のような半電池の電極として定義される．



この SHE を参照電極として測定された起電力を、ある半電池反応の電極電位と定義する．すなわち、この電極の電位（温度にかかわらず）を 0 V と定義する．なお、現在は標準圧 = 10⁵ Pa とされている．

③ ガルバニ電池

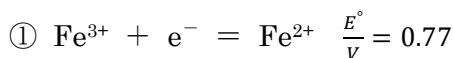
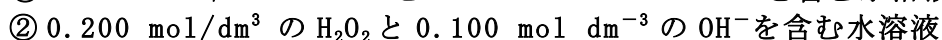
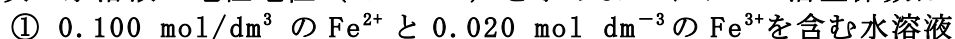
異なる種類の半電池反応が生じる金属電極を接続して電流を取り出す装置をいう．最初に発明されたガルバニ電池は、ボルタの電池である．

2. 次の半反応のネルンストの式を書け．イオンの活量係数は 1 とし、活量の代用にモル濃度を使ってよい．



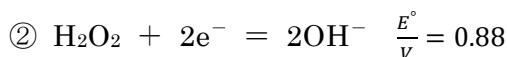
$$\textcircled{1} E = 0.15 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \quad \textcircled{2} E = 0.2223 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \quad (\text{AgCl, Ag は純物質の固体})$$

3. 次の水溶液の電極電位 (vs. SHE) を求めよ．イオンの活量係数は 1 とする．



ネルンストの式より

$$E = 0.77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.77 + 0.059 \log \frac{0.020}{0.100} = 0.73 \text{ V}$$



ネルンストの式より

$$E = 0.88 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{OH}^-]^2} = 0.88 + 0.059 \log \frac{0.200}{(0.100)^2} = 0.92 \text{ V}$$

4. 0.100 mol/dm³ の Fe²⁺ 溶液 10.00 cm³ を 0.0200 mol dm⁻³ の K₂Cr₂O₇ 標準液で滴定した．滴定曲線を描け．イオンの活量係数は 1 とし、[H⁺] = 1.0 mol dm⁻³ とする．また、温度は 25 °C とする．

式量電位を E_{Cr2O7²⁻/Cr³⁺}° = 1.33 V, E_{Fe³⁺/Fe²⁺}° = 0.68 V とする．

$$E_1 = 1.33 + \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (1)$$

$$E_2 = 0.68 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2)$$

当量点は 0.100 M × 10 mL = 0.0200 × 6 × V V = 8.33 mL

各点における電位は次のようになるので、この電位を滴下量に対してプロットすると、滴定曲線が得られる．

滴下量	電位 (vs SHE)	計算過程
0.83 mL (当量点の 10%)	0.62	E ₂ = 0.68 + 0.059 × log (1/9) = 0.62

4.17 mL (当量点の 50%)	0.68	$E_2 = 0.68 + 0.059 \times \log (1/1) = 0.68$
7.50 mL (当量点の 90%)	0.74	$E_2 = 0.68 + 0.059 \times \log (9/1) = 0.74$
8.25 mL (当量点の 99%)	0.80	$E_2 = 0.68 + 0.059 \times \log (99) = 0.80$
8.33 mL (当量点)	1.28	当量点では $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$ $6E_1 + E_2 = 6 \times 1.33 + 0.68 + 0.059 \times \log([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]^{14}/([\text{Cr}^{3+}]^2[\text{Fe}^{2+}])) = 1.24 + 0.059 \log(1/(2[\text{Cr}^{3+}]))$ このように、酸化還元対の係数が異なるときは当量点の電位は反応物の濃度に依存することに注意
8.41 mL (当量点の 1%過剰)	1.32	このときの $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ と $[\text{Cr}^{3+}]$ を計算し、式 (1) より E_1 を計算する. ここで, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.020 \times (V-8.33)/(V+10.00)$ $[\text{Cr}^{3+}] = 0.020 \times 2 \times 8.33/(V+10.00)$ V は滴下量
9.16 mL (当量点の 10%過剰)	1.33	同上
16.66 mL (当量点の 100%過剰)	1.34	同上

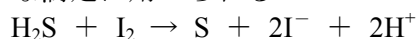
5. ヨウ素酸化滴定とヨウ素還元滴定について原理を調べてみよ.

ヨウ素酸化滴定

ヨウ素 (I_2) は強い酸化剤なので、還元剤の滴定に用いることができる. 実際に滴定では、 I_2 は水にあまり溶けないが、 I_3^- はよく溶けるので、 KI の濃厚溶液に I_2 を溶かして、以下のように I_3^- として用いられる.



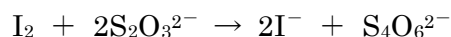
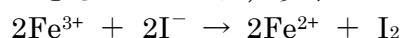
たとえば、次のような滴定に用いられる



終点は、ヨウ素-デンプン反応を用いて、青みが現れた点として検出する.

ヨウ素還元滴定

ヨウ化物イオン (I^-) は比較的弱い酸化剤なので、強い酸化剤を還元する. このため強い酸化剤を滴定するために用いられる. 目的物質に対して過剰の I^- を添加すると、目的物質の当量分の I_2 が生成する. このとき生成する I_2 を還元剤のチオ硫酸ナトリウムで滴定すると目的物質の量を求めることができる. たとえば、以下のような反応となる.



終点は、ヨウ素-デンプン反応を用いて、青みが消える点として検出する

【第9章】

1. 抽出に関する次の用語は、何を意味するか.

- ① 分配係数 ② 分配比 ③ 抽出率

① 分配係数

分配平衡は、水相の目的物質の濃度を $[\text{S}]_a$, 有機相の濃度を $[\text{S}]_o$ とすると、次のように表される.

$$K_D = [\text{S}]_o/[\text{S}]_a \quad (1)$$

平衡定数 K_D を分配係数という. 分配係数は式 (1) は、単一物質の分配平衡を表す.

② 分配比

実際の抽出系では通常、解離した酸と未解離の酸など、複数の物質が平衡にかかわる。溶質 S が水相で示す総濃度が C_a 、有機相で示す総濃度が C_o とすると、分配比 D は次のように定義される。

$$D = C_o / C_a \quad (2)$$

③ 抽出率

抽出率 (%E) は式 (3) で定義される。

$$\%E = \frac{\text{有機相中の全溶質量}}{\text{有機相中の全溶質量} + \text{水相中の全溶質量}} \times 100 = \frac{C_o \times V_o}{C_o \times V_o + C_a \times V_a} \times 100 \quad (3)$$

V_o は有機相の体積、 V_a は水相の体積を指す。式 (2) と (3) を組み合わせると、式 (4) が成り立つ。

$$\%E = \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \times 100 \quad (4)$$

2. 液-液抽出に関する次の用語は、何を意味するか。

① キレート抽出 ② イオン対抽出

① キレート抽出

有機キレート剤と金属イオンから中性の錯体をつくり、有機溶媒に抽出する方法で、金属イオンの分離・濃縮に使う。弱酸の有機キレート剤が金属イオンに配位した中性の錯体は、有機溶媒になじむので抽出されやすい。この反応を利用して目的の金属イオンを有機相に抽出し、その他の金属イオンなどから分離・濃縮する。

② イオン対抽出

電荷が中和した大きなイオン対は、誘電率の大きい有機溶媒に抽出されやすくなる。この現象を利用して金属イオンや界面活性剤などの濃縮・分離を行う。たとえば、高濃度の塩酸に溶けた Fe^{3+} を、ジエチルエーテル R_2O に抽出する方法では、陰イオンの FeCl_4^- と陽イオンの R_2OH^+ が生じ、イオン対になってエーテル相に抽出される。

3. 2 価の金属イオン M_1^{2+} と M_2^{2+} を、8-キノリノールを使って完全分離したいとき、半抽出 pH ($\text{pH}_{1/2}$) にはどんな条件が必要か。完全分離とは、 $\log_{10} D_{\text{M}_1} > 2$, $\log_{10} D_{\text{M}_2} < -2$ が両立することをいう。

半抽出 pH の値の差が 2 以上であること。

抽出平衡の式から、以下の式が導かれる。

$$\log_{10} D = \log_{10} K_{\text{ex}1} + n \log_{10} [\text{HA}]_o + n \text{pH} \quad (1)$$

いま、2 価金属イオンと 8-キノリノールは 1 : 2 錯体として有機相に抽出されるので、 $n = 2$ 。ここで、それぞれの金属イオン (M_1 , M_2) の半抽出 pH を pH_1 および pH_2 とすると、半抽出 pH では $\log_{10} D = 0$ なので、

$$\log_{10} K_{\text{ex}1} + 2 \log_{10} [\text{HA}]_o = -2 \text{pH}_1 \quad (2)$$

$$\log_{10} K_{\text{ex}2} + 2 \log_{10} [\text{HA}]_o = -2 \text{pH}_2 \quad (3)$$

(1) と (2), (3) より

$$\log_{10} D_{\text{M}_1} = -2 \text{pH}_1 + 2 \text{pH} \quad (4)$$

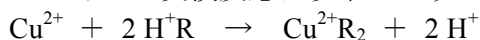
$$\log_{10} D_{\text{M}_2} = -2 \text{pH}_2 + 2 \text{pH} \quad (5)$$

いま、 $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$ として、 M_1 を有機相に抽出し M_2 を水相に残して分離することを考えると、 $\log_{10} D_{\text{M}_1} > 2$ を満たす pH 条件は (4) より $\text{pH} > \text{pH}_1 + 1$ (A), $\log_{10} D_{\text{M}_2} < -2$ を満たす条件は (5) より $\text{pH} < \text{pH}_2 - 1$ 。

$\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + a$ と置くと、 $\text{pH} < \text{pH}_1 + a - 1$ (B)。式 (A) と (B) を同時に満たす領域が存在するためには $a > 2$ である必要がある。すなわち、半抽出 pH の値の差が 2 以上であることが条件となる。

4. 濃度不明の硫酸銅水溶液 20.0 cm^3 を H^+ 形の陽イオン交換樹脂カラムに通したところ、 Cu^{2+} は H^+ とイオン交換し、みな樹脂に吸着された。溶出液をすべて集め (50.0 cm^3)、 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム標準液で滴定したら、中和に 5.36 cm^3 を要した。硫酸銅溶液のモル濃度はいくらか。

Cu^{2+} と H^+ のイオン交換反応は以下のように表される。



すなわち、 Cu^{2+} 1 mol に対し 2 mol の H^+ が放出される。

いま、イオン交換により生成した H^+ の量 n_{H^+} は

$$n_{\text{H}^+} = 0.100 \times 5.36/1000 = 0.536 \text{ mmol}$$

Cu^{2+} の濃度に換算すると、

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.536 \div 2 \div 0.02 = 13.4 \text{ mmol dm}^{-3} \quad (0.0134 \text{ mol dm}^{-3})$$

5. ガスクロマトグラフィーの装置にはどのようなものがあり、どんな目的に使われるか、調べてみよう。

略

【第 10 章】

1. 機器分析に使うプローブエネルギーには、どのようなものがあるか。いくつか例を調べて考察せよ。

光（電磁波）：ラジオ波から γ 線まで、エネルギーの異なるいろいろな電磁波が、プローブエネルギーとしてさまざまな分光分析法のなかで用いられている（10 章および 11 章参照）。

電気的エネルギー：試料（おもに溶液）に電圧を印可し、化学反応を起こさせ、そのとき発生する電流を測定するのが電気化学分析法の基本的な原理の一つである。試料溶液と参照電極の電位差を測定する方法も、電気化学分析法の原理の一つであるが、この場合は試料がもつ化学エネルギーを起電力として取り出す方法である。そのほか、電気泳動においては、電場中に置かれた物質の泳動速度の差により物質を分離する方法である。

熱エネルギー：試料に熱を与え、試料の質量変化を観測する熱分析法は、熱がプローブエネルギーとなる。そのほか、原子スペクトル分析などにおいて、フレイムやプラズマの高温を利用して、試料を原子化する方法は、分光法や質量分析法と組み合わせて用いられている。

化学エネルギー：化学反応を利用する方法（容量分析法など）は、すべて化学エネルギーを利用している。化学発光法は、高い化学エネルギーをもつ物質（反応性の高い物質）をプローブとして試料に加え、光エネルギーを観測する方法である。

力学的エネルギー：プローブエネルギーの概念からは外れるが、多くの分離法における分離を起こすための基本的なエネルギーとして、力学的エネルギーが用いられている。たとえば、溶媒抽出法における相分離は、通常重力を利用している。固相抽出、クロマトグラフィーは流れ、すなわち力学的エネルギーを利用している。また、遠心分離、沈降法、ろ過法、透析法なども重力、圧力などの力学的エネルギーを利用している。

2. 核磁気共鳴吸収分光（表 1⑥）は、どんな「試料とエネルギーの相互作用」を利用し、測定でどんな情報が得られるか、調べてみよう。

略

3. 分析や日常生活で使う機器は、どんなトランスデューサーを使うのか、調べてみよう。

<日常生活> （これらは一例である）

以前の写真：写真フィルム（光エネルギーを光化学反応により画像として定着させている）

さまざまなアンテナ：電磁波（おもに高周波）を電流信号に変換している。

ビデオ、デジタルカメラ CCD 検出器（10 章コラム参照）

拡声器、録音機など　マイクロフォン（音波を電気信号に変換）．マイクロフォンの心臓部は圧電素子（圧力変化を電圧に変換）であるが、さまざまな圧電素子が、マイクロフォン以外の日常生活のいたるところで用いられている（例、車の着座センサー、インクジェットプリンターなど）

光ディスクからの情報の読み取りなどの光エレクトロニクスを用いた製品、さまざまなフォトダイオード（光信号を電気信号に変換）が広く用いられている．

暖房器具など、さまざまな暖房器具の温度調節に熱電対（熱（温度差）を電流に変換）ほかのいろいろな温度センサーが用いられている．

<分析機器>

電磁波を電気エネルギーに変換：

高周波：マイクロ波分光法，ESR，NMR など，アンテナおよび各種受信機〔方法によって名称が異なる．例：プローブ（NMR）〕

赤外線：赤外分光法など，半導体検出器の 1 種のテルル化カドミウム水銀検出器，また焦電効果（温度変化によって誘電体の分極が変化する現象）を利用したセンサーが用いられる．また，近赤外領域では受光面に半導体の InGaAs を用いたフォトダイオードが用いられる．

可視・紫外光：さまざまな光電子増倍管（コラム参照）やシリコンフォトダイオードが用いられる．

真空紫外線・X 線・ γ 線：シリコンやゲルマニウムの半導体検出器が用いられる．また，X 線などによって起こる光化学反応で生じる可視・紫外光の発光を光電子増倍管などで測定して検出することもある（シンチレーション検出器）．

<力学的エネルギーを電気エネルギーに変換>

マイクロフォン〔光熱変換分光法において，物質の光吸収により発生する熱を音波に変換して測定する（光音響分光法）〕

水晶発振子（水晶素子の固有振動数が表面に付着した物質の質量により変化することを利用して，ごく微量の物質の検出に利用されている）

その他，電子天秤などではロードセル式とよばれる方式では，質量変化をセルのゆがみを電気抵抗の変化として検出している．

<化学エネルギーを電気エネルギーに変換>

pH ガラス電極法などの電位差測定法においては，化学エネルギーを電位差として取り出している．

各種半導体ガスセンサーなどもそれに当たる．

4. ある機器分析で，目的物質の濃度 x (ppm) に対して，検量線は $y = 3.45x + 4.63$ (y : 信号強度) となった．ブランク値を 10 回測定したところ平均値は 4.63，標準偏差は 0.55 だった．この分析法の検出限界を計算せよ．

検出限界は，ブランク値の標準偏差の 3σ の信号を与える目的物質の濃度と定義されるので， $0.55 \times 3 + 4.63 = 3.45x + 4.63$ であり， $x = 0.48$ ppm となる．

5. ある機器でスペクトルを測った．積算を 5 回しても S/N 比は十分でなかったため，S/N 比をあと 10 倍にしたい．積算を何回すればよいか．

$\frac{S}{N} \propto \sqrt{N}$ なので，S/N 比を 10 倍改善したいときは，102 倍の積算回数を取ればよい．したがって， $5 \times 100 = 500$ 回積算すればよい．

【第 11 章】

1. 400 nm の光子エネルギーを，J 単位と eV 単位で表せ．また， cm^{-1} 単位の波数と，Hz 単位の振動数も計算せよ．

$$400 \text{ nm の光の振動数} = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8}{400 \times 10^{-9}} = 7.50 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\text{波数} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{400 \times 10^{-9}} (\text{m}^{-1}) = \frac{1}{400 \times 10^{-7}} (\text{cm}^{-1}) = 2.50 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{光子エネルギー (J)} = h\nu = 6.63 \times 10^{-34} \times 7.50 \times 10^{14} = 4.97 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{光子エネルギー (eV)} = \frac{4.97 \times 10^{-19}}{1.60 \times 10^{-19}} = 3.11 \text{ eV}$$

2. 赤外吸収分光法の原理と，得られる情報を調べてみよう．

略

3. 吸光度が 0.20 のとき，パーセント透過率はいくらか．

$$-\log \frac{I}{I_0} = 0.20 \quad \text{なので, } \frac{I}{I_0} = 10^{-0.20} = 0.63$$

$$\text{パーセント透過率} = 0.63 \times 100 = 63 \%$$

4. 吸光度 0.001 まで測れる吸光度計で定量を行う．目的物質のモル吸光係数 ϵ が $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，セル長が 1 cm のとき，測定濃度の下限を計算せよ．また，セル長が 10 cm ならどうなるか．

$$A = \epsilon c l \quad \text{なので, セル長が 1 cm のときは } c = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0.001}{10^4 \times 1} = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{また, セル長が 10 cm のときは, } 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

5. 蛍光分析法でキニーネを定量した．標準溶液の測定結果は下表のようになり，試料の蛍光強度は 16.5 だった．キニーネの濃度を求めよ．

キニーネの濃度 ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)	蛍光強度 (相対値)
0.00	5.4
0.10	12.3
0.20	19.5
0.30	26.3
0.40	33.0

表から検量線を作成すると以下ようになる．近似式 $y = 69.2x + 5.46$ に $y = 16.5$ を代入すると， $x = 0.16 \mu\text{mol dm}^{-3}$ となる．

