

分析化学Ⅰ 期末試験問題

澤田教官

平成 14 年 1 月 24 日

?年分

問題 1 Ag^+ は NH_3 と 1:1 及び 1:2 のアンミン錯体を作ることが知られている。

- (1) 0.01mol の硝酸銀と 0.20mol のアンモニアを混合して 1l としたとき、溶液中の Ag^+ の濃度はいくらか。
- (2) 銀アンミン錯体の逐次安定度定数の対数はそれぞれ $\log K_1 = 3.4$ 及び、 $\log K_2 = 4.0$ とする。このとき全安定度定数を求めよ。
- (3) 2 つのアンミン錯体の化学式をそれぞれ示せ。

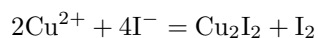
問題 2 下記の問を要領よく説明せよ。

- (1) 金属指示薬とその使用条件。
- (2) 濃度と活量。
- (3) pH とは、またガラス電極について知るところを記せ。

?年分 (澤田教官)

問題 1 重さ 5.12g の銀貨を硝酸に溶かし、過剰の酸を中和して、全量を 200cm^3 とする。この溶液 20cm^3 を取り、希酢酸で酸性にして、結晶ヨウ化カリウムの数片を加え、遊離したヨウ素を 0.08N チオ硫酸ソーダ溶液で滴定したところ 7.6cm^3 を要した。銀貨中の銅の割合はいくらか。ただし、Cu の原子量は 63.6 とする。

ヒント: 反応式は



である。

問題 2 クロマトグラフィーの原理について分離方式、検出方式および定性・定量法それぞれ分けて知るところを述べよ。次に、

- (1) 自動車排出ガス中の有機分子種の分析
- (2) 尿中のタンパク質類の分離分析
- (3) 河川中の陰イオン種の種別分析

それぞれについて、どのクロマトグラフィーが最適か自分で設計せよ。君たちは実際分析法をしるべくもないので、学んだ知識の範囲内で自分自身が設計せよ。解答にたどり着くまでの考え方の道筋を知りたい。

問題 3 次の用語を簡潔に説明せよ。

- (1) 水平化効果
- (2) 終点と当量点
- (3) キレート
- (4) 逆滴定
- (5) ガラス電極、イオン電極

参考: ? 年分 (久本教官)

問題 1 アントラセン、ベンゼン、ナフタレンを含む混合試料を、ODS カラムを用いた逆相高速液体クロマトグラフィーで分離・定量した。クロマトグラムに 3 つのピークが現れ、その保持時間は 2 分、2.3 分、3 分であった。また、全く保持されない物質の保持時間は 0.8 分であった。

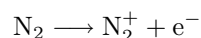
- (1) 3 種類を同時に分析する際、最も適した検出器を次の中から選び、その理由を述べなさい。
 - (I) 電気伝導度検出器
 - (II) 紫外可視吸収検出器
 - (III) 蛍光検出器
- (2) 上記 3 種の化学種が溶離される順番はどのようになると予測されるか。理由を付して並べ替えなさい。
- (3) 3 つのピークの保持比 (キャパシティーファクター: k') を計算しなさい。

問題 2 次の文はガスクロマトグラフィーに用いる検出器に関わる記述である。空白に入る言葉を記述しなさい。

(1) 検出器は、キャリアーガス以外ならどのような成分にも応答する万能検出器であるが、(2) が他の検出器よりも劣っている。この原理は、一定電流を流しているホイートストンブリッジ回路に取り付けられたフィラメントに試料成分が混入すると、(1) がキャリアーガスと異なるためにフィラメントの温度、つまり抵抗値が変化するため、これをブリッジ回路の (3) 変化として検出する。

(4) 検出器は (5) の高感度検出器である。カラムから溶出したキャリアーガスに (6) を混ぜて燃焼させ、その両側におかれた電極に直流電圧をかけておく。キャリアーガスだけの場合には電極間に電流はほとんど流れない。しかし、キャリアーガスに (5) が混ざってくると (7) が生成するために、電極間にイオン電流が流れる、という現象を原理としている。よって、分子内に (8) を含まないガスは検出できない。

(9) 検出器は (10) の強いハロゲン、ニトロ基などを含む有機化合物に高感度な検出器である。これはキャリアーガスが ^{63}Ni からの β 線によってイオン化し、電極間に次の一般式で示される定電流が流れる。



ここへキャリアーガスに混じって (10) の強い化合物が来ると、 e^- を受け取って負のイオンになる。この負イオンは e^- よりも陽極への移動速度が (11) く、また e^- よりも陽イオンと再結合しやすいので、電極間のイオン電流は (12) するため、この電流変化を検出する。

問題3 次の一文は、国際純正・応用化学連合 (IUPAC) が発行する “Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units (「物理・化学量及び単位」に関する記号と述語の手引き)” に記載された文章の概訳である。

現在、各国の規格で用いられている pH の定義はすべて操作的定義 (operational definition) である。

次の電池の起電力 E_x を測定する:

比較電極 | 濃 KCl 溶液 :: 溶液 X | H₂ | Pt

同様に次の電池の起電力 E_s を測定する:

比較電極 | 濃 KCl 溶液 :: 溶液 S | H₂ | Pt

このとき、溶液 X の pH(これを pH(X) と記す) と溶液 S の pH(これを pH(S) と記す) との関係は、次式によって定義される:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{(E_s - E_x)F}{RT \ln 10} \quad (R: \text{気体定数}, T: \text{熱力学温度}, F: \text{ファラデー定数})$$

このように定義された pH なる物理量は数値である。

実際の測定には上記の水素電極は用いられておらず、現在は比較電極が一体化された pH 電極を用いて、JIS 規格で定められた pH 標準溶液を併用することで、溶液の pH が実験的に決められている。いま、酸性雨を採取し、ガラス pH 電極を用いてその電位を測定したところ、常温においてフタル酸標準液 (pH=4.01) を測定したときの電位よりも 0.029V 小さな値であったこの雨水の pH 値を有効数字 2 桁で求めなさい。

問題4 キャピラリー電気泳動とミセル導電クロマトグラフィーの分離メカニズムの違いについて説明し、それぞれの特徴を挙げなさい。

問題5 フェノール水酸基を有するキレート試薬を分子設計し、合成した。シリカゲルクロマトグラフィーによる単離・精製、核磁気共鳴分光法 (NMR) による構造決定ののち、この試薬の性質を調べることにした。この試薬は弱酸性水溶液中では無色透明であったが、pH7 の水に溶解したところ、薄い緑に着色し、pH による構造変化があることが予測されたため、紫外可視吸光度計を用いてその性質を調べた。この分子を pH7 の水に 10^{-5}M になるように溶解し、長さ 1cm のセルを用いて紫外可視吸光スペクトルを測定したところ、波長 600nm の位置に吸収が現れ、その吸光度 (A) は 0.2 であった。この色素分子を 0.1M 水酸化ナトリウム水溶液に同じ濃度で溶解して同様の測定をしてみると、同じ波長における吸光度は 1.0 に増加していたが、0.01M 水酸化ナトリウム水溶液に溶解しても 0.1M の場合と全く同じスペクトルが得られた。

- (1) この試薬の脱プロトン化学種のモル吸光係数を計算しなさい。
- (2) 上記実験が終了した時点でこの試薬の酸解離指数 (pK_a) はどの程度になることが予測されるか? また、この試薬の pK_a を正確に求めたい場合、この実験以降、どのような実験をすればよいか?