

#### 問題4 一般化学 (100点)

以下の問い合わせ(問1、問2)に答えよ。

問1 石灰岩(主に炭酸カルシウム)中のカルシウム量を定量する方法として重量法がある。これは、石灰岩を酸性溶液とした後にシュウ酸アンモニウムを加え、溶液を徐々に中性としてシュウ酸カルシウム  $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の沈殿を作り、乾燥、秤量するものである。これに関連する以下の問い合わせ(1)~(3)について解答せよ。H, C, O, Caの原子量はそれぞれ1, 12, 16, 40とする。

- (1) この実験でシュウ酸カルシウムが0.75 g得られたとき、もとの石灰岩には炭酸カルシウムは何g含まれていたことになるか。有効数字2けたで計算過程とともに示せ。
- (2) 重量法以外で溶液中の金属イオン量を定量する一般的な方法について、どのようなものがあるか、手法を簡潔に述べよ。
- (3) 炭酸カルシウムは中性では水への溶解度が低い。pH 7.0における飽和炭酸カルシウム溶液の  $\text{CO}_3^{2-}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  それぞれの濃度を求めたい。以下の(ア)から(ウ)の問い合わせに答えよ。
  - (ア) 炭酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$  の解離では化学平衡(a1), (a2)が成り立つ。



それぞれの式の平衡定数(解離定数)を  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  とする。 $K_{a1}$  と  $K_{a2}$  をそれぞれの化学種の濃度に関する式で示せ。

- (イ) 炭酸カルシウムが溶解したときのカルシウムイオンの濃度と、炭酸イオンから生じる各化学種の濃度の和は等しい。これを式に示せ。
- (ウ) 難溶性物質については溶解度積というものが定義され、炭酸カルシウムの溶解度積は、

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{a3})$$

で表すことができる。(イ)で示した関係と  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $K_{sp}$  の式を用いて((イ)で示した関係式をすべて  $[\text{CO}_3^{2-}]$  に関する式で書き換える)  $[\text{CO}_3^{2-}]$  を求め、さらに  $[\text{Ca}^{2+}]$  を求めよ。その計算過程も示せ。なお炭酸カルシウムの溶解度積は  $K_{sp} = 4 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a1} = 1 \times 10^{-6}$ ,  $K_{a2} = 1 \times 10^{-10}$  とする。

(次ページに続く)