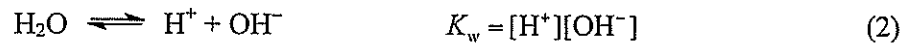
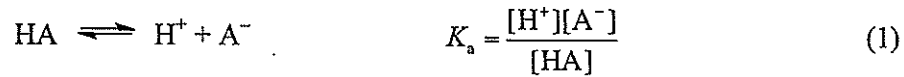


## [分析化学 I(基礎)](全 3 題)

[問題 1] 弱酸の酸解離に関する以下の文章を読み、問 A~D に答えよ。

水溶液中の弱酸 HA 及び H<sub>2</sub>O は以下のように酸解離する。



ここで、[X]、K<sub>a</sub> 及び K<sub>w</sub> は、それぞれ X のモル濃度、HA の酸解離定数 (acid dissociation constant) 及び水のイオン積 (ionic product) である。水溶液中の HA の全濃度を C<sub>HA</sub> = [HA] + [A<sup>-</sup>] とおけば、HA の解離度 (degree of dissociation) α は次式で与えられる。

$$\alpha = [\text{A}^-]/C_{\text{HA}} \quad (3)$$

[H<sup>+</sup>] ≈ [A<sup>-</sup>] >> [OH<sup>-</sup>] のとき、水の解離で生じる [OH<sup>-</sup>] は無視できて、

$$K_a = \boxed{a} \quad (4)$$

と表せる。このとき、HA のモル伝導率 (molar conductivity) Λ<sub>HA</sub> を用いて K<sub>a</sub> を決定することができる。Λ<sub>HA</sub> は比抵抗と C<sub>HA</sub> の積の逆数である。濃度ゼロの極限におけるモル伝導率を Λ<sub>HA</sub><sup>0</sup> とすれば、

$$\alpha = \Lambda_{\text{HA}} / \Lambda_{\text{HA}}^0 \quad (5)$$

と近似できる。これと式(4)より、以下の Ostwald の希釈律が得られる。

$$\frac{1}{\Lambda_{\text{HA}}} = \frac{1}{\Lambda_{\text{HA}}^0} + \frac{1}{K_a (\Lambda_{\text{HA}}^0)^2} (C_{\text{HA}} \Lambda_{\text{HA}}) \quad (6)$$

さまざまな  $C_{\text{HA}}$  に対して  $\Lambda_{\text{HA}}$  を求めておき,  $1/\Lambda_{\text{HA}}$  を縦軸に,  $C_{\text{HA}} \Lambda_{\text{HA}}$  を横軸にとってデータをプロットし回帰直線を導けば, その直線の傾きと切片から  $\Lambda_{\text{HA}}^0$  及び  $K_a$  を求めることができる.

問A  に当てはまる式を  $C_{\text{HA}}$  及び  $\alpha$  を用いて表せ.

問B  $4.2 \times 10^{-3}$  M 及び  $9.8 \times 10^{-4}$  M 酢酸水溶液の  $\Lambda_{\text{AcOH}}$  はそれぞれ 25 及び  $50 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$  であった. 式(6)の直線関係を利用して, 酢酸の  $K_a$  を計算せよ.

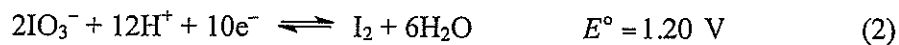
問C  $C_{\text{HA}}$  が極めて小さいとき, 水の解離で生じる  $[\text{OH}^-]$  は無視できなくなり, 上記の式(4)~(6) は成立しない. このとき,  $\alpha$  は  $K_a$  及び  $K_w$  を用いてどのように表せるか.

$[\text{H}^+] \approx [\text{OH}^-] \gg [\text{A}^-]$  と仮定して答えよ.

問D モル伝導率を利用する方法以外で, 酢酸の  $K_a$  を求める方法を一つあげ, 50 字程度で説明せよ (or about 30 words in English).

[問題 2] 酸化還元 (oxidation-reduction) に関する以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ.

ヨウ素 (iodine) の主な酸化数 (oxidation number) は,  $-1, 0$  および  $+5$  である.  $I_2$  および  $IO_3^-$  の還元反応と標準酸化還元電位 (standard oxidation-reduction potential,  $E^\circ$ ) は以下のとおりである.



$H^+$  を含む還元反応の酸化還元電位は, pH に依存する. その効果を考えるため, 見掛け電位 (formal potential)  $E'$  (V) を導入する. 反応(2)について,  $H_2O$  の活量 (activity) が 1 であり, その他の化学種 X の活量はモル濃度  $[X]$  (mol/L) で近似できるとすると, ネルンスト式 (Nernst equation) は以下のように書ける.

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{10} \times 12 \times \text{pH} - \boxed{a}$$

この場合,

$$E' = E^\circ - \frac{0.0592}{10} \times 12 \times \text{pH}$$

である. また,  $O_2$  の還元反応と標準酸化還元電位は以下のとおりである.



問 A ヨウ素酸化滴定 (iodimetry) は, 反応(1)を利用する. しかし,  $I_2$  は水に難溶である. ヨウ素標準液 (standard solution of iodine) を調製するにはどのような工夫が必要か, 簡単に述べよ.

問 B  $\boxed{a}$  に入るべき式を記せ.

問 C pH = 8 における反応(2)および(3)の見掛け電位  $E'$  (V) を求めよ.

問 D pH = 8 において, 以下の二つの系に対する自発反応の化学式 (equation of spontaneous reaction) を書け. 自発反応の向きを片矢印で示すこと.

(a)  $I_2$ ,  $I^-$  および  $O_2$  が共存する系

(b)  $IO_3^-$ ,  $I_2$  および  $O_2$  が共存する系

問 E 以上の結果を踏まえて, 空気で飽和した pH = 8 の溶液において, 熱力学的に最も安定なヨウ素の化学種 (chemical species) を推定せよ.

[問題3] 透過分光法に関する以下の文章を読み、問A～Cに答えよ。

図1は、薄膜の透過率(transmittance;  $T$ )測定の場合、図1(b)のバックグラウンド(BG)測定の場合、波長 $\lambda$ における入射光強度 $I_0$ は、空気/基板および基板/空気界面(interface)での  により、通り抜ける量が低下する。隣接する2相( $i$ および $j$ )界面に光が垂直に入射するときの  率 $R_{ij}$ は、相 $i$ の屈折率(refractive index)  $n_i$  を用いて式(1)のように書ける。

$$R_{ij} = \left( \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2$$

基板が波長 $\lambda$ の光を  しないとすると、基板を通り抜ける光の強度 $I_{BG}$ は、式(2)で表される。

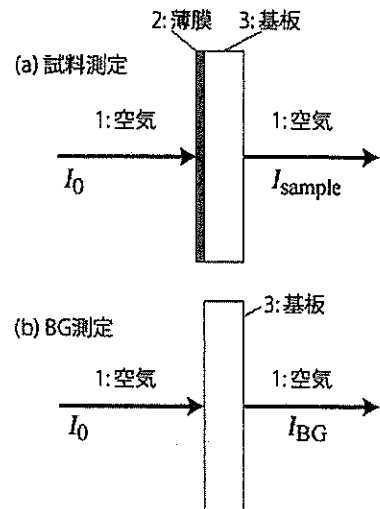
$$I_{BG} = I_0 (1 - R_{13})^2 \quad (2)$$

図1(a)の試料測定で通り抜ける光の強度 $I_{sample}$ は、  および  による光の減衰を表す項の積の形で表される。 $\epsilon$ ,  $c$ ,  $d$ を、それぞれ薄膜相でのモル吸光係数(molar extinction coefficient), 分子密度(molecular density), 光路長(optical path length)として、  がランベルト-ベール則(Lambert-Beer's law)に従うとすると、 $I_{sample}$ は次のように書ける。

$$I_{sample} = \text{  } \quad (3)$$

薄膜の透過率 $T$ は、 $I_{sample}$ を $I_{BG}$ で割り算して得られる。

$$T = \text{  } \quad (4)$$



(1) 図1 透過法による基板上的の薄膜測定の場合の概念図。空気、薄膜、基板はそれぞれ番号1～3に対応。

問 A  および  に当てはまる語句を答えよ。

問 B  および  に当てはまる式を答えよ。

問 C 同一の薄膜 ( $n_2 = 1.5$ ) を 2 種類の基板上で測定する場合を考える。フッ化カルシウム基板 ( $n_3 = 1.4$ ) にのせて赤外分光法で測定した透過率は、ゲルマニウム基板 ( $n_3 = 4.0$ ) にのせて測定したときにくらべて何倍になるか。ただし、空気の屈折率は  $n_1 = 1.0$  である。