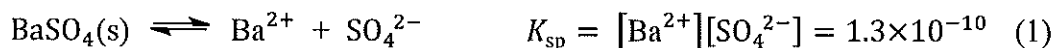


[基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A および B に答えよ。

問 A 硫酸イオンの重量分析に関する次の文章を読み, (a)~(d) に答えよ。

硫酸バリウムの溶解度積は次式で定義される。



ここで, (s)は固体の化学種を表す。0.0050 mol SO_4^{2-} を含む試料水 200 mL 中の硫酸イオンを定量するとき, 0.25 M BaCl_2 溶液 22 mL を加えて硫酸バリウムを沈殿させる。沈殿をろ過して, 洗浄し, 強熱した後, デシケーター中で室温まで冷却し, ひょう量する。

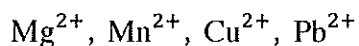
硫酸イオンと当量の 0.25 M BaCl_2 溶液は 20 mL であるが, 10%過剰に加えるのは, 以下の理由による。当量の 20 mL だけを加えた場合, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ が成り立つので, $[\text{SO}_4^{2-}] = \boxed{\text{ア}}$ mol L^{-1} となる。22 mL を加えた場合, $[\text{SO}_4^{2-}] = \boxed{\text{イ}}$ mol L^{-1} となる。すなわち, 硫酸イオンがより完全に沈殿し, 精密な測定ができる。

この実験の試料溶液は, 金属水酸化物や炭酸バリウムなどの沈殿を防ぐために, 希塩酸溶液にする。しかし, 塩酸濃度が高すぎると, 硫酸バリウムの沈殿が減少する。この効果を考えるには, 活量係数 f を用いる。この場合,

$$K_{\text{sp}} = f_{\text{Ba}}[\text{Ba}^{2+}]f_{\text{sulfate}}[\text{SO}_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-10} \quad (2)$$

が成り立つ。例えば 0.1 M HCl 溶液では, $f_{\text{Ba}} = 0.45$, $f_{\text{sulfate}} = 0.35$ であり, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ が成り立つとき, $[\text{SO}_4^{2-}] = \boxed{\text{ウ}}$ mol L^{-1} となる。

- (a) 空欄 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ウ}}$ に当てはまる数値を求めよ。
- (b) 試料溶液に共存する金属イオンは, 未飽和であっても, 硫酸バリウムとともに沈殿することがある。これを共沈という。次のイオンのうち, 硫酸バリウムに共沈しやすいものはどれか。また, その理由を簡単に述べよ。



- (c) 硫酸イオンの重量分析では、沈殿形、ひょう量形はともにBaSO₄である。鉄イオンの重量分析では、沈殿形はFe(OH)₃・x H₂Oである。これを700°C以上に強熱して得られるひょう量形の化学式をかけ。
- (d) 活量係数に関する以下の文について、空欄 [エ]～[キ] に当てはまる語句または数値を記せ。

イオンが水に溶解するとき、イオンと水分子は配位結合や水素結合をつくり、系が安定化される。この現象を [エ] とよぶ。イオンの活量係数はごく希薄な塩酸溶液では [オ] であるが、塩酸濃度が高くなると小さくなる。これは、イオンのまわりに反対電荷のイオンが存在する確率が高くなるからである。時間平均すると、あるイオンをとりまく球は、中心イオンの電荷と大きさが等しく符号が反対の正味の電荷をもつ。これを [カ] とよぶ。 [カ] は、中心イオンの電荷を遮へいし、その活量を小さくする。きわめて濃厚な塩酸溶液では、活量係数は [オ] より [キ] なる。これは、水分子の数がすべてのイオンを [エ] するのに十分でなくなるためである。

問 B 吸収分光法に関する以下の文章を読み、(a)～(c)に答えよ。

分子には電子状態、分子振動、分子回転等に基づくエネルギー準位があり、試料に光を照射したとき、試料中の分子のエネルギー準位の差に相当するエネルギーの光が吸収される。モル吸光係数 ϵ の溶質を濃度 c 含む溶液試料に強度 I_0 の光を入射した場合、試料を透過した光の強度 I は、透過した距離(光路長) d に依存して減衰し、

$$I = I_0 \times \text{[ア]} \quad (1)$$

と表される。吸収の程度は透過率 ($T = I/I_0$) もしくは吸光度 ($A = -\log T$) で評価する。溶媒による吸収を補正するには、ブランク溶液を透過した光の強度 (I') を測定し、透過率 $T' = \text{[イ]}$ を用いる。連続光に対する吸収の程度を光のエネルギーや波長に対してプロットしたものが吸収スペクトルで、吸収ピークの位置から試料中の分子の定性的な情報を得ることができ、①吸収ピークの強度を用い定量分析を行うことができ

る。

定量分析においては、透過率よりも吸光度が適している。溶質 A が溶けた溶液試料において A 由来の吸収ピークが現れる場合、濃度の異なる数種類の [ウ] 溶液を測定してピークの吸光度と濃度の関係を示す [エ] を作成し、その傾きからモル吸光係数 ε を求めておけば、濃度未知の溶液を定量できる。溶質 A 以外にも溶質 B が溶解しており、2 つの溶質由来の吸収ピークが重なっている場合も、②それぞれのモル吸光係数 ε が既知であれば定量できる。

複数のピークが重なった実測スペクトルから、各ピークの情報を得る解析法として [オ] がある。これは、ローレンツ関数等の線形結合で表した計算スペクトルと実測スペクトルとの差が最小になるようにパラメータ(ピーク位置、強度、半値幅)を最適化する手法で、吸光度の加成性を生かした手法である。

- (a) 空欄 [ア] ~ [オ] に入る適切な語句または式を答えよ。
- (b) 下線部①に関して、吸収ピーク強度を正確に測定するにはシングルビーム型よりダブルビーム型の分光器が適している。この理由を 30 字以内で説明せよ。
- (c) 下線部②に関して、溶質 A と B が溶けた溶液を、光路長 1 cm のセルに入れて吸光度を測定したところ、A と B のピーク波長 λ_1 , λ_2 において 0.20, 0.12 であった。表 1 に示した λ_1 , λ_2 における各溶質のモル吸光係数を用い、溶液中の溶質 A と B の濃度を求めよ。

表 1 波長 λ_1 , λ_2 における溶質 A, B のモル吸光係数 ε [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

	λ_1	λ_2
A	4.8×10^2	1.2×10^2
B	2.3×10^1	2.5×10^2