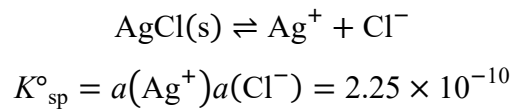


[基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A ~ B に答えよ.

問 A 塩化銀について、水溶液での溶解反応を考える. 以下の (a) ~ (d) に答えよ. 塩化銀の溶解反応および熱力学的溶解度積 K_{sp}° は次式で与えられる. ただし, (s) は固体を表し, $a(X) M$ は化学種 X の活量である. 答えは小数点以下 2 桁まで記せ.



- (a) 純水での塩化銀のモル溶解度を求めよ.
- (b) 0.15 M LiNO_3 水溶液での塩化銀のモル溶解度を求めたい. 塩化銀を溶解させる前の LiNO_3 水溶液のイオン強度 μ を求めよ. ただし, μ は次式で与えられ,

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

z_i および $c_i M$ は, それぞれイオン種 i の電荷とモル濃度である.

- (c) Debye-Hückel の拡張式を用いて計算したところ, このイオン強度での活量係数は, 銀イオンが 0.60, 塩化物イオンが 0.64 であった. このときのモル溶解度を求めよ.
- (d) 純水に溶解させる場合に比べて, LiNO_3 水溶液でのモル溶解度は する. これを 効果という. 空欄に入る適切な言葉を答えよ. ただし, は「減少」または「増加」のどちらかで答えよ.

問 B 吸光光度法に関する次の文章を読み, (a) ~ (e) に答えよ.

分光光度計は試料に入射する光の強度 P_0 と試料から出てくる光の強度 P を測定する. 透過率 T と吸光度 A は以下の式で定義され, 無次元である.

$$T = \frac{P}{P_0}$$

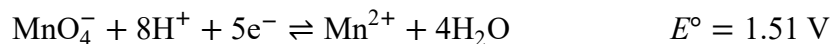
$$A = -\log T$$

吸光度 A は次式で表される ア の法則に従う.

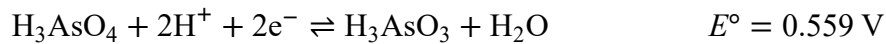
$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

ここで $\epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ と $c \text{ M}$ は吸光性化学種のもル吸光度と濃度, $b \text{ cm}$ は試料の光路長である. 一般に分光光度計で精度の高い測定ができるのは①吸光度 0.3~2 の範囲であるので, 測定溶液がこの条件を満たすように実験を計画することが望ましい.

吸光光度法は滴定の当量点決定に利用できる. 過マンガン酸イオンを滴定剤とする イ 滴定を考えよう. 過マンガン酸イオンは酸性で次のように反応する.



一方, ヒ酸は酸性で次のように反応する.



よって②亜ヒ酸を過マンガン酸イオンで滴定することができる. ここで, 過マンガン酸イオンは強い吸光性をもち, 波長 527 nm において $\epsilon = 2450$ である. 他の化学種の吸光は無視できる. 試料溶液は当量点までは無色であるが, 当量点を過ぎると過マンガン酸イオンにより赤紫色となる. 滴定の過程で試料溶液の吸光度を測定し続け, 滴定剤の滴下量 $V \text{ mL}$ に対して吸光度をプロットすれば, ウ 点から当量点を決定できる.

当量点を過ぎて滴定を続けたデータを用いて, 当量点を決定することもできる. 試料水 20.00 mL を $1.000 \times 10^{-3} \text{ M}$ の過マンガン酸カリウム溶液で滴定するとき, 過マンガン酸イオン濃度を $c \text{ M}$, 当量点での滴下量を $V_e \text{ mL}$ とすると, 質量保存則より次式が成り立つ.

$$c \times (20.00 + V) + 1.000 \times 10^{-3} \times V_e = 1.000 \times 10^{-3} \times V \quad (2)$$

式 (1) と式 (2) より

$$\frac{(20.00 + V)A}{\boxed{\text{エ}}} = V - V_e$$

V を x 軸に上式の左辺を y 軸にとってプロットすると、傾き 1 の直線となり、その $\boxed{\text{オ}}$ 切片が V_e に一致する。この方法では当量点近くの微小な吸光度範囲ではなく、高精度測定ができる吸光度範囲のデータを利用できる。

- (a) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{オ}}$ に入る適切な語句、記号または式を答えよ。
- (b) 下線①に関して、対応する透過率の範囲を答えよ。
- (c) 下線②に関して、この反応式を記せ。
- (d) $b = 5.00$ で $V = 25.00$ のとき、波長 527 nm において $A = 1.26$ であった。
この溶液中の過マンガン酸イオン濃度を有効数字 3 桁で求めよ。
- (e) $V_e = 20.38$ であった。元の試料水の亜ヒ酸濃度を有効数字 4 桁で求めよ。