

【注意】以下の問では、平衡定数は「濃度平衡定数」を、溶解度積は「濃度溶解度積」を表わす。また、全ての化学種の活量係数は1とし、活量を用いずに濃度で計算してよい。濃度の単位Mは、 mol L^{-1} を表わす。なお、温度は常に298 Kとし、この温度での水のイオン積は、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ とする。さらに、SHEは標準水素電極を表わす。計算問題の解答には途中の計算過程も示せ。計算問題では、最終正解に至っていなくても、途中の計算や作図に応じて部分点を与える。必要があれば、次の数値を用いよ。

気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$

問1. $1.00 \times 10^{-1} \text{ M}$ の AgNO_3 水溶液50.0 mLを $2.00 \times 10^{-1} \text{ M}$ の NaCl 水溶液で沈殿滴定する。以下の問に答えよ。なお、 AgCl の濃度溶解度積 K_{sp} は $1.00 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ とする。また、必要であれば、以下の原子量を用いよ。

H: 1.01, N: 14.01, O: 16.00, Na: 22.99, Cl: 35.45, Ag: 107.9

- (1) NaCl 水溶液を10.0 mL滴下した時の pAg と、沈殿した AgCl の物質量をそれぞれ求めよ。
- (2) NaCl 水溶液を25.0 mL滴下した時の混合溶液中の Ag^+ イオン濃度 $[\text{Ag}^+]$ を求めよ。
- (3) NaCl 水溶液を30.0 mL滴下した時の混合溶液中の Ag^+ イオン濃度 $[\text{Ag}^+]$ を求めよ。
- (4) 混合溶液中に遊離している Ag^+ イオン濃度を $1.00 \times 10^{-9} \text{ M}$ まで低下させたい。全部で何 mLの NaCl 水溶液を滴下すれば良いか答えよ。

問1の解答欄(解答欄が不足する場合は、その旨、おもて面に明記して、同一解答用紙の裏面に解答すること。)

問2. 以下の問に答えよ。なお、 $\Delta = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ である。 $C(X)$ は、溶液を調製する際の X の仕込濃度を表わす。

(1) $\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10}\{C(\text{NaA})/C(\text{HA})\}$ は、弱酸 HA (酸解離定数の指数 $\text{p}K_a$) とそのナトリウム塩 (NaA) から調製される緩衝溶液の pH を表わす Henderson 近似式である。

まず、Material Balance 条件と Electroneutrality 条件から、 $[\text{A}^-] = C(\text{NaA}) + \Delta$, $[\text{HA}] = C(\text{HA}) - \Delta$ であることを導け。更に、 K_a の定義と Henderson 近似 (Δ の絶対値 $|\Delta|$ が、他の濃度項より圧倒的に小さい) から、Henderson 近似式が得られることを示せ。

(2) Henderson 近似式を導く際の近似条件の確認のためには、 $|\Delta|$ の pH 依存性を把握しなければならない。pH を変数とした主変数図に $|\Delta|$ を表わせ (すなわち、横軸が pH, 縦軸が $\log_{10}|\Delta|$ のプロットを描け)。

(3) ヒ酸 H_3AsO_4 は3段階でプロトン解離する。その $\text{p}K_a$ 値は、 $\text{p}K_{a1} = 2.19$, $\text{p}K_{a2} = 6.94$, $\text{p}K_{a3} = 11.50$ である。「 $C(\text{NaH}_2\text{AsO}_4) = 0.50 \text{ M}$, $C(\text{Na}_2\text{HAsO}_4) = 0.20 \text{ M}$, $C(\text{Na}_3\text{AsO}_4) = 0.10 \text{ M}$ 」の水溶液の pH を求めよ。

(4) $2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ NaOH 水溶液の pH を求めよ。

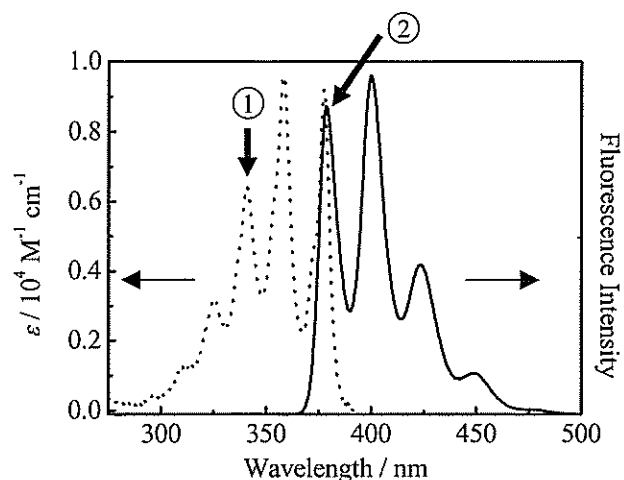
(5) 0.050 M トリメチルアミン塩酸塩水溶液の pH を求めよ。トリメチルアミンの $\text{p}K_b$ 値は 4.09 である。

(6) Charles J. Pedersen が発見したクラウンエーテルはどのような化合物であり、油水界面におけるアルカリ金属イオンの分配平衡にどのような効果をもたらすか。クラウンエーテルの構造式1つを例示した上で、2~3文で説明せよ。

問2の解答欄(解答欄が不足する場合は、その旨、おもて面に明記して、同一用紙の裏面に解答すること。)

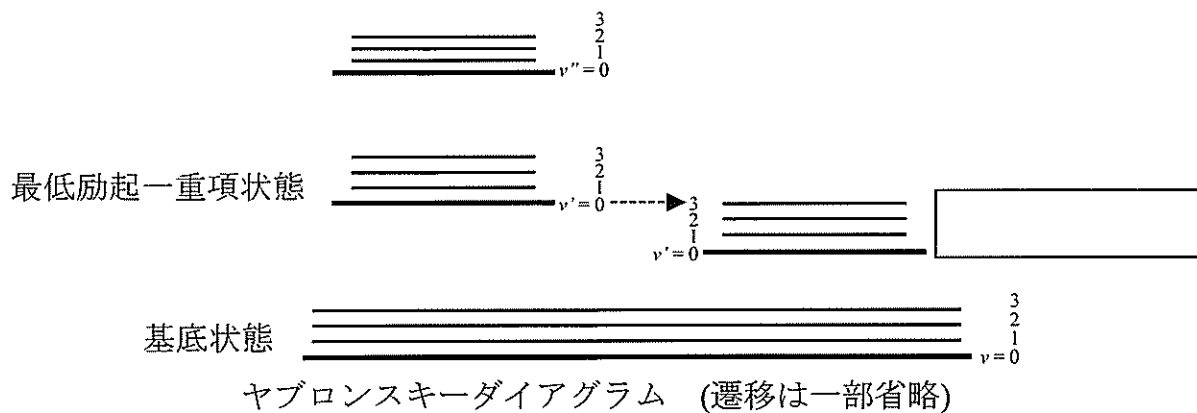
問3. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。数値は有効数字2桁で解答すること。

図はアントラセン（分子量：178）のシクロヘキサン中における吸収（点線）、蛍光（実線）スペクトルである。また、340 nmにおけるモル吸光係数 ϵ_{340} は $6.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。なお、吸収スペクトル測定には、光路長 1.0 cm のセルを用いた。



- (1) 一定量のアントラセンを量りとり、シクロヘキサンに溶解させ、吸収スペクトルを測定したところ、340 nmにおける入射光強度に対しての透過光強度は95%であった。このときの吸光度を答えよ。また、その際の溶液の濃度を答えよ。
- (2) スペクトル中の①で示す吸収帯、および②で示す蛍光帯はどの準位間の遷移か。解答欄にある、ヤブロンスキーダイアグラムに矢印を用いて図示せよ。その際、①、②が判るように明記すること。また、空欄に入る適切な語句を答えよ。
- (3) 吸収極大波長と蛍光極大波長の差を何というか。また、この差が生じる理由を答えよ。
- (4) アントラセンは強い吸収・蛍光を示すため、エネルギー移動のドナーとして用いられる。エネルギー移動には Förster 機構と Dexter 機構がある。アントラセンを利用したエネルギー移動は Förster 機構をとることが多い。この Förster 機構が起こる条件を説明せよ。

問3の解答欄(解答欄が不足する場合は、その旨、おもて面に明記して、同一用紙の裏面に解答すること。)



問4. 以下の問に答えよ。

- (1) 0.10 M 希硫酸の中に2つの水素電極を入れ、電池を作った。片方の水素電極 A の水素の圧力が 0.10 bar, もう片方の水素電極 B の水素圧力が 0.50 bar となるように, アルゴンガスが混合されている。この場合の水素電極 A および B で起こる電気化学反応を記せ。また, この濃淡電池の起電力を求めよ。
- (2) 0.10 kg の水を 10 h 電気分解し, 水素と酸素を生成した。副反応が進行しないとき, 生成した水素と酸素のモル数を求めよ。また, カソードおよびアノードの反応表面積がともに 10 m^2 の場合, 最低限必要な電流密度を求めよ。
- (3) 水素電極の電極電位 E と pH との関係を, 気体定数 R , ファラデー定数 F および温度 T を用いて記せ。ただし, 気相中の水素は標準状態 (水素分圧: 1 bar) とする。
- (4) 電極電位を大きく負に印加すると, 溶液中の物質 S (バルク濃度: c_s) の還元反応のみが電極表面で進行した。その時, ある電極電位以下において, 電流値は電極電位に依存しなくなり, 完全な拡散律速となった。このときの電極面積あたりの電流密度 i_{lim} と c_s との関係式を, 反応電子数 n , ファラデー定数 F , 拡散係数 D および拡散層の厚さ δ を用いて記せ。ただし, その物質拡散は「フィックの第一法則」に従うとする。また, 電極表面での物質 S の濃度 c_0 はゼロとする。

問4の解答欄(解答欄が不足する場合は, その旨, おもて面に明記して, 同一用紙の裏面に解答すること。)