

【注意】以下の問題では、平衡定数は「濃度平衡定数」を表わす。また、すべ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、 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 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。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. 次の文章を読み、以下の問(1)~(5)に答えよ。

硝酸カルシウム水溶液の濃度を錯滴定で決定した。硝酸カルシウム水溶液にアンモニア緩衝溶液 ($\text{pH} = 10.00$) を加えて pH を調整し、 Mg-EDTA (1:1) 溶液を(あ)適量加えた上で、EBT 指示薬を用いて EDTA 標準液で滴定した (EDTA = エチレンジアミン四酢酸, EBT = エリオクロムブラック T)。なお、アンモニア緩衝溶液 ($\text{pH} = 10.00$) は、 $0.100 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ 水溶液と 0.100 M NH_3 水溶液を、体積比 1 対 \boxed{a} で混合して準備した。

- (1) 空欄 \boxed{a} に当てはまる値を求めよ。ただし、 NH_3 の $\text{p}K_b$ の値は 4.70 とせよ。
- (2) 共存する OH^- や NH_3 も Ca^{2+} イオンの配位子となりうるが、滴定の妨害にはならないのはなぜか、説明せよ。
- (3) Mg-EDTA 溶液を加えて滴定した理由を、この滴定手法の名称を含めて説明せよ。
- (4) 下線部(あ)のように、加える Mg-EDTA (1:1) 溶液の容積を正確に把握する必要が無い理由を説明せよ。
- (5) “The chelate effect of EDTA^{4-} is largely an entropic effect.” と言われる理由を、 Ca^{2+} 水和イオンからの Ca-EDTA 錯体の生成過程を具体例として用い、説明せよ。なお、 Ca^{2+} 水和イオンの最も安定なものは、6 個の水分子が直接配位した構造であるものとせよ。

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. 仮想的な弱酸である二塩基酸 H_2A の濃度が 0.100 M の水溶液 25.0 mL を、 0.100 M の $NaOH$ 水溶液で滴定する場合について、以下の問(1)~(5)に答えよ。

なお、 H_2A の酸解離平衡定数は、 $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ 、 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-8}\text{ M}$ とする。

- (1) 滴定前の H_2A 水溶液の pH を求めよ。
- (2) 第1当量点では、次の3つの化学反応①~③の内、どの反応が一番起こりやすいか。各反応の平衡定数の値の大小関係を用いて説明せよ。
 - ① $HA^- + HA^- \rightleftharpoons H_2A + A^{2-}$
 - ② $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$
 - ③ $HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$
- (3) 第1当量点の混合溶液中で、 H_2A の濃度と等しい濃度のイオン種の種類とその理由を答えよ。
- (4) 滴定開始から第1当量点に達するまでに滴下した 0.100 M $NaOH$ 水溶液の体積 (mL) を求めよ。また、第1当量点での pH を求めよ。
- (5) 滴定開始から第2当量点に達するまでに滴下した 0.100 M $NaOH$ 水溶液の体積 (mL) を求めよ。また、第2当量点での pH を求めよ。

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(1)~(4)に答えよ。

吸光分析においては、光路長 L (cm) の石英セルに試料溶液を入れ、ある波長における試料溶液への入射光強度 (I_0) と透過光強度 (I) を測定する。測定波長における試料のモル吸光係数 (ϵ) が既知であれば、吸光度 (Abs) を測定することにより、試料のモル濃度 x (M) を決定することができる。Abs と x の関係式は I_0 と I を用いて **ア** で与えられ、この関係式は **イ** と呼ばれている。吸光度は無次元であるが、モル吸光係数は **ウ** の単位を持つ。この関係式を利用して、pH 指示薬の酸解離平衡定数 (K_a) を求めることができる。ある弱酸性 pH 指示薬 HIn を 4.0 mmol 取って、種々の pH の緩衝溶液に溶かし、1.0 L とした。それらの溶液の吸光度を $L=1.0$ cm のセルで測定したところ、650 nm において次の結果が得られた。低い pH では溶液中の主化学種が HIn、高い pH では主化学種が In^- である。なお、数値は有効数字 2 桁で解答すること。

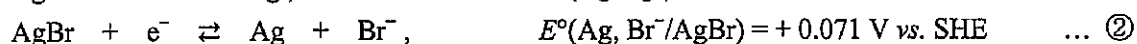
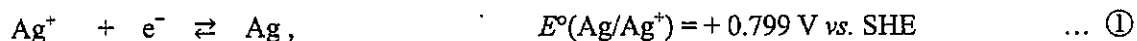
pH	1.0	2.0	7.0	10.0	11.0	12.0
Abs	0.000	0.000	0.840	1.240	1.240	1.240

- (1) **ア** について吸光度とモル濃度と光強度の関係式を、文中の記号を使って記せ。また、**イ** および **ウ** に入る適切な語句を答えよ。
- (2) HIn および In^- それぞれの 650 nm におけるモル吸光係数を求めよ。
- (3) 酸解離平衡定数 K_a および指示薬の全濃度 C を、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HIn}]$ 、 $[\text{In}^-]$ を用いて表わせ。また、それらの式を用いて、 $[\text{HIn}]$ および $[\text{In}^-]$ を $[\text{H}^+]$ 、 K_a 、 C を用いて表わせ。
- (4) 吸光度の加性性を利用して関係式を作り、 $\text{p}K_a$ と pH の関係式を吸光度 A および A_0 ($e_{\text{In}^-} \times C$: 全てが In^- の時の吸光度) を用いて表わし、この指示薬の $\text{p}K_a$ を求めよ。

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. 次の問(1)~(3)に答えよ。

- (1) 臭化銀 (AgBr) の 298 K における溶解度積はいくらか。以下の電気化学反応の 298 K における標準電極電位 (標準酸化還元電位, E°) を用いて求めよ。



- (2) $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ の酢酸水溶液に関して、次の問(i)~(iii)に答えよ。必要ならば、298 K における水溶液中の各イオンの極限モル電気伝導率 (導電率) として、以下の値を用いること。

$$\lambda_\infty(\text{H}^+) = 349.8 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}, \quad \lambda_\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40.9 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

- (i) 298 K においてモル電気伝導率 (導電率) を実験により求めたところ、 $68.22 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ であった。このとき、酢酸水溶液における酢酸の電離度 (α) を求めよ。
- (ii) 298 K における酢酸水溶液のイオン伝導率 (導電率) (κ) を求めよ。
- (iii) 無限希釈した酢酸水溶液において、プロトンの輸率 ($t(\text{H}^+)$) を求めよ。
- (3) 電極上における電荷移動過程による電流密度 (i) と過電圧 (平衡電極電位からの変位, η) の関係を表わす式を Butler-Volmer 式という。これに関して、次の問(i)~(iii)に答えよ。
- (i) Butler-Volmer 式を記せ。ただし、式中に用いた i, η 以外の記号について説明を付すこと。
- (ii) 過電圧が十分に小さいとみなせるとして、Butler-Volmer 式を近似し、電荷移動抵抗 (R_{ct}) を求めよ。
- (iii) Butler-Volmer 式に基づき、 i vs. η の関係を示すグラフの概形を図示せよ。さらに、物質移動過程が無視できない場合のグラフの概形もあわせて図示せよ。

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。)