

【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、 $\text{mol L}^{-1}$ を表わす。なお、溶液は全て理想溶液で、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。必要があれば、次の値を用いよ。

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. 以下の問に答えよ。

- (1) 酸と塩基の当量を説明せよ。
- (2) 酸と塩基の定義で、ブレンステッド-ローリー概念およびルイス概念をそれぞれ説明せよ。
- (3) 緩衝溶液とは何か説明せよ。
- (4) 解離定数  $1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$  の一酸塩基 BOH (BOH は仮想的な弱塩基) と HCl との塩 BCl を、その濃度が  $0.100 \text{ M}$  となるように水に溶解して  $100.0 \text{ mL}$  の水溶液を調製した。この水溶液の pH を求めよ。さらに、この水溶液に、 $0.100 \text{ M}$  の BOH 水溶液  $100.0 \text{ mL}$  を加えた後の混合溶液の pH を求めよ。

---

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、同一用紙の裏面に解答すること。)

問2. 以下の間に答えよ。なお、解答中ではベンゼン環を $\phi$ と書いてもよい。

- (1) terephthalic acid は、2 個のカルボキシル基がベンゼン環のパラ位に結合した構造をもつ二塩基酸である。 $x$  M diammonium terephthalate 水溶液について、①Electroneutrality 条件、②ammonium 根に関する Material Balance 条件、③Proton 条件を記せ。
- (2)  $\text{NH}_3$  の  $\text{p}K_b$  は 4.64 である。0.020 M ammonium bromide 水溶液の pH の値を、適切な有効数字で答えよ。
- (3) terephthalic acid の 2 つの  $\text{p}K_a$  は 3.51 と 4.82 である。0.010 M disodium terephthalate 水溶液の pH の値を、適切な有効数字で答えよ。
- (4) benzoic acid は、1 個のカルボキシル基がベンゼン環に結合した構造をもつ一塩基酸である。benzoic acid が、互いに接している水相とクロロホルム相への分配平衡にある状態を考える。
- ① 濃度分配定数（濃度分配平衡定数あるいは濃度分配係数ともいう）はどのように定義されるか、記せ。
  - ② benzoate 根は、水中では 2 つの状態、クロロホルム中では 2 つの状態が存在しうる。それぞれの状態の構造（計 4 つ）を記せ。
  - ③ 分配比を表わす式を記せ。ただし、各状態の濃度項を用いて表わせばよく、平衡定数を含む必要はない。

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。

光と分子が相互作用して起こる吸収過程と散乱過程を考える。ある厚みの試料を単色光が透過するときの吸収過程は、波長の関数としての吸光度で定量的に表わされる。また、散乱過程には入射光波数と散乱光波数が等しい弾性散乱と、それらが異なる非弾性散乱すなわち「ア」散乱がある。「ア」散乱スペクトル測定から、分子の振動に関する情報を得ることができる。

- (1) 空欄「ア」を適切な人名に由来する語句で埋めよ。また、CO<sub>2</sub>分子の対称伸縮振動、反対称伸縮振動、変角振動のうち、「ア」散乱スペクトルにピークを示す振動はどれか、記せ。
- (2) 弾性散乱には、レイリー散乱とミー散乱がある。レイリー散乱とミー散乱の違いを説明せよ。また、快晴の昼間に空が青く見える理由を、それがどちらの散乱に因るものかを含め、簡潔に記せ。
- (3) 酸塩基指示薬であるプロモチモールブルー (BTB) は酸を検出する指示薬として利用されている。BTB 水溶液は酸型 (HIn, 吸収極大波長 430 nm : pH 6.0 以下) で黄色、塩基型 (In<sup>-</sup>, 吸収極大波長 615 nm : pH 6.0~7.8) で緑色を示す。変色域が中性 (pH 7.0) 近辺であることから、中和実験によく用いられる。光路長 1 cm として以下の問に答えよ。
  - ① pH を変化させながら BTB 水溶液の吸収スペクトルを測定した際に、500 nm 付近に見られる吸収スペクトルの交差点を何というか。
  - ② BTB の全濃度(仕込濃度)を  $C_{\text{tot}}$ 、塩基型の濃度を  $x$  とするとき、BTB の酸解離平衡の式を用いて、BTB の酸解離平衡定数  $K_a$  を記せ。
  - ③ 615 nm では HIn は光吸収しないため、615 nm における吸光度  $A$  は In<sup>-</sup> のみの吸収に因るので、これを  $A_{\text{In}^-}$  と書く。In<sup>-</sup> の 615 nm におけるモル吸光係数  $\epsilon_{\text{In}^-}$  を用い、次の関係式を導け。なお、モル吸光係数における長さ単位は cm である。

$$\frac{C_{\text{tot}}}{A_{\text{In}^-}} = \frac{1}{\epsilon_{\text{In}^-}} + \frac{[\text{H}^+]}{\epsilon_{\text{In}^-} \cdot K_a}$$

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. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

- (1) 水溶液中でのアルカリ金属イオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) の移動度の大小関係を示し、その理由を説明せよ。
- (2) 水溶液中でのプロトンおよび水酸化物イオンの極限イオン伝導率は、他のイオンに比べると非常に高い。この理由を説明せよ。必要ならば図を用いてもよい。
- (3) 以下の問に答えよ。
  - ① 電気化学測定における「電位窓」とは何か説明せよ。
  - ② 水を溶媒とする電解質溶液に、それ自身は反応不活性な金属電極を浸した。この電極に、電位窓の上限より高い電位あるいは下限より低い電位を印加した際に起こる電気化学反応を、それぞれ記せ。なお、電解質溶液中に存在する溶質（支持塩）は、それらの反応に関与しないとする。
- (4) 電荷移動過程が電極反応の律速過程である場合の電流と電位の関係を表わす以下の式を **Bulter-Volmer** 式と呼ぶ ( $i_0$ : 交換電流密度,  $\alpha$ : 移動係数,  $n$ : 反応電子数,  $T$ : 絶対温度,  $\eta$ : 過電圧)。

$$i = -i_0 \left\{ \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right] \right\}$$

- ① 交換電流密度  $i_0$  とは何か説明せよ。また、交換電流密度  $i_0$  を実験的に求める方法を説明せよ。
- ② 移動係数  $\alpha$  とは何か説明せよ。また、移動係数  $\alpha$  を実験的に求める方法を説明せよ。なお、 $T$  は一定で、 $n$  は既知とする。

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、同一解答用紙の裏面に解答すること。)