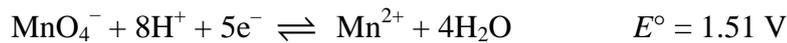


[基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A および B に答えよ.

問 A 酸化還元滴定に関して次の文を読み, (1)~(3)に答えよ.

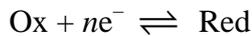
色の変化を利用した酸化還元滴定には, 三種類の方法がある. 第一は, 滴定剤そのものが変色することを利用する. 過マンガン酸イオンの半反応とその標準酸化還元電位 E° は,



である. よって, MnO_4^- は, [ア] 性 のとき強い [イ] 剤 である. KMnO_4 標準液を滴定剤に用いるとき, MnO_4^- の [ウ] 色が現れた点を終点とする.

第二は, [エ] 指示薬を用いるヨウ素酸化滴定である. この滴定では, 当量点を過ぎて化学種 [オ] が過剰になると, [エ] と [オ] の錯体の深青色が現れる.

第三は, 酸化還元指示薬を用いる方法である. この指示薬は, 弱い還元剤または弱い酸化剤であって, 酸化体 (Ox) と還元体 (Red) の色が異なる色素である. 指示薬の半反応が次式で表されるとする.



[Ox] と [Red] を, それぞれ酸化体と還元体のモル濃度とし, この標準酸化還元電位を E° とすると, 気体定数 R , Faraday 定数 F , 絶対温度 T を用いて酸化還元電位 E を Nernst 式で表すと, 次式のようになる.

$$E = \text{[カ]}$$

E は溶液の主成分による酸化還元電位と等しくなるので, それによって [Red]/[Ox] 比が決まり, 指示薬の色が変化する. [キ] が滴定の当量点の電位に近い指示薬を選べば, 色の変化による終点が当量点と一致する.

(1) [ア] ~ [キ] の空欄に適切な語句または式を答えよ.

(2) 第一および第二の方法は, 目視で行うとき確度 (正確さ) に問題がある. その理由を簡潔に説明せよ.

- (3) $2.00 \times 10^{-3} \text{ M Cu}^+$ 溶液 50.0 mL を $2.00 \times 10^{-3} \text{ M Ce}^{4+}$ 溶液で滴定する. Cu イオンと Ce イオンの半反応は以下のものである.



- (i) 当量点における溶液の酸化還元電位を求めよ.
 (ii) 酸化還元指示薬として, ジフェニルアミンスルホン酸(酸化体は紫色, 還元体は無色)を用いると, 終点付近での色の変化はどのようなものであるか. ただし, 金属イオンの色は無視できるとする.

問 B 分光分析法に関する以下の文中の空欄 ~ に入る適切な語句, 式または数値を答えよ. また, 下線部(カ)の理由を簡潔に説明せよ. 必要なら図を用いてもよい.

ダブルビーム型の紫外可視分光器で, サンプル(S)光路とバックグラウンド(BG)光路にある二つのセルを透過後の光の強さをそれぞれ I_S および I_{BG} と表すと, 透過率 T は $T = \text{ア} \times 100\%$ と表せる. 二つの光路をともに空にして測定すると, 透過率は 100% であった.

いま, 二つの光路にそれぞれ溶液試料および溶媒の入ったセルを入れて透過率スペクトルを測定したところ, 吸収バンドのない位置(ベースライン)が 95% の透過率を示した. このとき, 透過率 40% を示す吸収バンドの真の透過率は % である.

つぎに, 吸光度 A を T を用いて表すと $A = \text{ウ}$ である. ベースラインが吸光度 0.01 を示す吸光度スペクトルで, 吸収バンドが吸光度 0.30 を示すとき, 真の吸光度は である. いま, サンプルセル内の試料の濃度が非常に低く, $I_S = I_{BG} - \delta$ と書けるとする ($\delta \ll I_{BG}$). 近似式 $\ln(1+x) \approx x$ ($|x| \ll 1$) を使うと, この試料の吸光度 A は δ と I_{BG} を用いて $A = \text{オ}$ と書ける.

溶液サンプルの溶媒を極性の大きなものに変えたとき, 吸収ピークの位置が長波長側にシフトした. このとき, (カ)溶質分子の極性は基底状態に比べて励起状態の方が大きいと判断できる.