

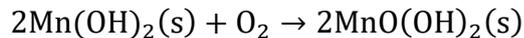
[基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A および B に答えよ.

問 A 酸化還元滴定に関する次の文章を読み, (a)~(c) に答えよ.

水中の溶存酸素の定量に, ヨウ素還元滴定が利用される. 以下の操作1~3で溶存酸素の定量を行った.

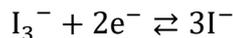
【操作1】 ガラス瓶に入った試料水 100 mL に 2.0 mol L^{-1} 硫酸マンガン (MnSO_4) 水溶液, 12 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液, 1.0 mol L^{-1} ヨウ化ナトリウム水溶液をそれぞれ 1.0 mL ずつ加え, 空気が入らないように栓をし, よくかき混ぜた. このとき, 水酸化マンガン ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) が沈殿する. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ は試料水の溶存酸素と反応し, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ となる.



【操作2】 試料に 18 mol L^{-1} 硫酸 1.0 mL を加えて攪拌すると, 次のようにマンガンによってヨウ化物イオン (I^-) が され, 三ヨウ化物イオン (I_3^-) が生じる.

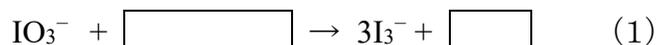


【操作3】 この溶液全量をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する. この滴定の目視指示薬には が用いられる. 三ヨウ化物イオンおよびチオ硫酸イオンの半反応式はそれぞれ次のようである.



滴定に $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いたとき, 終点は 11.06 mL であった. このとき, 操作1で生じた $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の物質量は mol である. よって, もとの試料水の溶存酸素濃度は, mol L^{-1} である. なお, 試薬に含まれる酸素は無視でき, 他の反応は起きないものとする.

実際には, 滴定に用いるチオ硫酸ナトリウム水溶液は, あらかじめ標定を行う必要がある. いま, 三ヨウ化物イオンによってチオ硫酸ナトリウム水溶液を標定する場合を考える. 三ヨウ化物イオンは, ヨウ素酸カリウム (KIO_3 ; 式量 214.0 g mol^{-1}) と過剰のヨウ化カリウム (KI ; 式量 166.0 g mol^{-1}) を 性溶液中で反応させることで定量的に得られる. この反応のイオン反応式は以下のようである.



ヨウ素酸カリウム 1.000 g を水に溶かし全量を 1000 mL とし、その溶液から 10.00 mL を三角フラスコに分取した。そこに、0.200 g のヨウ化カリウムと 0.5 mol L^{-1} 硫酸 1 mL を加え、完全に溶解させた。この反応により三角フラスコ内には、 mol の三ヨウ化物イオンが生じる。この溶液をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したとき、終点までに 30.72 mL を要した。したがって、求めるチオ硫酸ナトリウム水溶液の濃度は mol L^{-1} である。

- (a) 空欄 ~ に当てはまる数値または語句を記せ。数値については、有効数字 4 桁で記すこと。
- (b) 式(1)のイオン反応式を完成させよ。ただし、 に入る化学種は 1 種類とは限らない。
- (c) 操作3の滴定は、迅速に行う必要がある。その理由を一つ述べよ。

問 B 赤外およびラマン分光法に関する以下の文章を読み、(a)~(c)に答えよ。

分子振動は一見複雑な連成振動に見えるが、分子座標の取り方を工夫すると独立な振動の集まりとみなすことができる。これを可能にする 座標から見た振動を 振動といい、炭化水素を主骨格とする分子では官能基に局在してグループ振動と似た特徴を示す。このため、赤外スペクトルは分子構造の議論に有用である。赤外光を分子に当てて生じる遷移モーメントの本質は、 モーメントの変化で理解できる。たとえば、 モーメントに変化のある 振動をもつ などは赤外線を吸収し、赤外スペクトルにピークが現れる。これを赤外活性という。

一方、分子に紫外光や可視光を照射すると、光の が分子 率を介して新たな モーメントを誘起する。ここから放射される光には、ラマン散乱光のほかに、照射光と同じ波長の 散乱光が含まれる。ラマン散乱光の波数は、照射した光の波数とは異なり、この波数差は 振動の波数に一致する。また、分子 率は の次元を持つため、 変化を起こす 振動はラマン活性である。

以上をもとに、全トランス構造のアルキル鎖について、 CH_2 対称伸縮振動の赤外・

ラマン測定を考えよう. すべての CH_2 基の対称伸縮振動が同位相で伸び縮みする場合, 分光法で測定でき, 逆に隣りあう CH_2 基が互いに逆位相で変化する場合は 分光法で測定できる.

- (a) 空欄 ~ に入る適切な語句を答えよ.
- (b) 大気中に存在する分子で, 空欄 に当てはまるものを具体的に 2 種類答えよ.
- (c) “全トランス構造のアルキル鎖”では, 赤外およびラマン分光法の交互禁制律が CH_2 基に関するすべての振動について成り立つ. この理由を, 隣り合う 2 つの CH_2 基に着目して簡潔に説明せよ.