

Preparatory Problems IChO 2012

Theoretical Problems



問題10. 吸光分光法

一般的にpH測定はガラス電極を用いて行われるが、指示薬を用いた分光測定が好まれる場合もある。海水のpH測定を考えてみよう。海水は塩濃度が高いため、電極を用いたpH測定では系統誤差が大きくなり、必要な精度が得られないことがある。例として、二酸化炭素の分圧(P_{CO_2})による海洋のpHの変化の測定が挙げられる。人為的な CO_2 の排出による、北太平洋の海面のpH変化は毎年わずか -0.0017 である。

チモールブルー（モル質量は $466.59 \text{ g mol}^{-1}$ ）は二塩基酸（訳者注：解離するプロトンを二つ持つ酸）の指示薬である。イオン化していないチモールブルー化学種の濃度 $[\text{H}_2\text{In}^0]$ は、海水のpHでは無視できるほど小さい。298 Kでは、海水の塩濃度で補正したチモールブルーの第二酸解離定数 K_{a2} は $10^{-8.090}$ である。 HIn^- と In^{2-} の二つの波長 λ におけるモル吸光係数 ϵ_λ は以下の表の通りである：

化学種	$\epsilon_{436 \text{ nm}} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{596 \text{ nm}} (\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
HIn^-	13900	44.2
In^{2-}	1930	33800

10.00 cmの光路長を持つ光学セルで測定した海水のみの試料と、海水にチモールブルーを加えた試料との測定結果は以下の表のとおりである：

	436 nmでの吸光度	596 nmでの吸光度
試料のみ	0.052	0.023
試料にチモールブルーを加えた溶液	0.651	0.882

試料のpHと、混合溶液中のチモールブルーのモル濃度を計算しなさい。 K_{a2} は海水の塩濃度で補正されているので、活量について考慮する必要はない（活量係数は1.000と考えて良い）。