

分析化学 I - 2 2024 年度 試験問題

(50 点満点)

計算問題での注意事項：

- ・有効数字を考慮し、計算過程も示すこと。答えに単位がある場合は、単位を付すこと。
- ・本問では、(活量)=(モル濃度)と近似して良い。また、温度はすべて 25℃ と考えよ [このとき、 $(RT/F) \ln x = 0.0591 \log x$ (V) である]。
- ・与えられた標準電極電位は vs. NHE (標準水素電極) の値である。

問 1 ハロゲン化物イオンの沈殿滴定で用いられる (1) モール法と (2) ファヤンス法 (フルオレセイン使用) は、いずれも中性付近の pH で行わなければならない。この理由をそれぞれの方法について説明せよ。(10 点)

問 2 水素イオン濃度が 1.0×10^{-10} mol/L の水溶液中では、未錯化の EDTA (H_4Y) の 35% が Y^{4-} に解離している。次の問いに答えよ。ただし、 Zn^{2+} -EDTA 錯体 (ZnY^{2-}) の生成定数 K_f は 3.2×10^{16} L/mol である。(10 点)

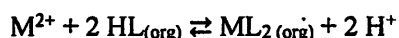
- (1) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-10}$ mol/L における Zn^{2+} -EDTA 錯体の条件生成定数 K_f' を求めよ。
- (2) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-10}$ mol/L において Zn^{2+} を EDTA で滴定するとき、当量点での $[Zn^{2+}]$ (溶液中の未錯化の Zn^{2+} 濃度) を求めよ。ただし、当量点での Zn^{2+} の全濃度を 1.0×10^{-2} mol/L とする。

問 3 ある試料水 1.000 L に少量の硫酸を加えた後、0.0200 mol/L の $KMnO_4$ 水溶液を滴下して酸化還元滴定を行った。終点までに加えられた $KMnO_4$ 水溶液の体積は 4.40 mL であった。この試料水の COD (単位 mg O_2 /L) を求めよ。ただし、 O_2 の分子量は 32.0 である。(10 点)

問 4 次の問いに答えよ。なお、反応式中の添字 (s) は固体、添字なしは水中の溶存種をそれぞれ表す。(10 点)

- (1) 酸化還元反応 $2Fe^{3+} + H_2S \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + 2H^+ + S_{(s)}$ の平衡定数 K の常用対数値 ($\log K$) を求めよ。ただし、 $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ および $S_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$ の標準電極電位はそれぞれ 0.77 V, 0.14 V である。
- (2) 酸化還元反応 $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$ により、 Fe^{2+} を Ce^{4+} で滴定するときの当量点における電位 E_{eq} を求めよ。ただし、 $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ の標準電極電位は 1.70 V である。

問 5 ある二価金属イオン (M^{2+}) を、一価の弱酸であるキレート試薬 (HL) によって水から非極性有機溶媒に抽出する反応は、次のように表せる。



ここで、添字 (org) は有機相、添字なしは水相の化学種をそれぞれ表す。この反応の平衡定数の常用対数値 ($\log K_{ex}$) が -2.42 であるとする。

有機相中の未錯化の HL の平衡濃度 ($[HL]_{org}$) が 0.10 mol/L であるとき、金属の抽出百分率を 99% にするためには、水相の平衡 pH をいくりに設定すればよいか。小数点第 2 位まで答えよ。ただし、水相と有機相の体積は等しく、水相中の金属化学種は M^{2+} のみと見なせるものとする。(10 点)