

## 分析化学 I - 2 2025 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 (体積の有効数字は 3 桁以上と考えて良い)。答えに単位がある場合は、単位を付すこと。
- ・平衡定数はモル濃度による濃度平衡定数であり、イオン強度の影響は無視できるものとする。
- ・温度はすべて  $25^{\circ}\text{C}$  とする [このとき、 $(RT/F) \ln x = 0.0591 \log x \text{ (V)}$  である]。

0.010 L

問 1  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{NaCl}$  を含む水溶液に  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  を指示薬として加え、 $0.010 \text{ mol/L}$   $\text{AgNO}_3$  水溶液で滴定した。滴定の終点 ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  が沈殿し始めるとき) における溶液の体積は  $100 \text{ mL}$  であった。次の問い (1)・(2) に答えよ (各 5 点, 計 10 点)。

(1) 終点における  $[\text{Cl}^-]$  を求めよ。ただし、 $\text{AgCl}$  および  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積をそれぞれ  $1.8 \times 10^{-10}$ ,  $9.0 \times 10^{-12}$  とする。

(2) (1) のとき、滴定誤差は何%か。

問 2 水素イオン濃度が  $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$  の条件で、EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) 水溶液によって  $\text{Mg}^{2+}$  水溶液のキレート滴定を行う場合、金属指示薬としてエリオクロムブラック T ( $\text{NaH}_2\text{In}$ ) が適当であることを説明せよ。なお、当量点での  $\text{Mg}^{2+}$  全濃度を  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  とし、下の条件生成定数  $K'$  を用いよ (10 点)。

表  $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$  での  $\text{MgY}^{2-}$  錯体 と  $\text{MgIn}^-$  錯体 の条件生成定数  $K'$

| $K' (\text{MgY}^{2-})$ | $K' (\text{MgIn}^-)$ |
|------------------------|----------------------|
| $1.8 \times 10^8$      | $2.5 \times 10^5$    |

問 3 硫酸酸性条件において  $\text{Sn}^{2+}$  水溶液を  $\text{MnO}_4^-$  水溶液で酸化還元滴定するときの反応は、 $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{Sn}^{2+} + 16 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Sn}^{4+} + 8 \text{H}_2\text{O}$  である。水素イオン濃度が  $1.00 \text{ mol/L}$  のときの平衡定数の常用対数値 ( $\log K$ ) および当量点での電位 ( $E_{\text{eq}}$ ) はいくらか。それぞれ解答欄 a, b に答えよ。ただし、 $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$  の標準電極電位はそれぞれ  $+1.51 \text{ V}$  および  $+0.15 \text{ V}$  である (10 点)。

問 4 表面を塩化銀で被覆した銀線を  $0.010 \text{ mol L}^{-1}$  塩化カリウム水溶液に浸し、半電池を組み立てた。これについて、次の問い (1)・(2) に答えよ (各 5 点, 計 10 点)。

(1) 解答欄 a に電池図を、解答欄 b に半電池反応式をそれぞれ記せ。

(2) この半電池の電極電位を求めよ。なお、標準電極電位を  $+0.222 \text{ V}$  とする。

問 5 溶媒抽出に関する次の問い (1)・(2) に答えよ (各 5 点, 計 10 点)。

(1) 水相の体積に対して有機相の体積が  $1/10$  の条件で物質の抽出を行うとき、分配比  $1.0$  に対応する抽出率 (%) の値はいくらか。

(2)  $0.10 \text{ mol/L}$  の無電荷の物質 A が溶けている  $100 \text{ mL}$  の水溶液に対して、 $100 \text{ mL}$  のヘキサンによる抽出を二度行った。このとき、水相の物質 A の濃度は何  $\text{mol/L}$  になるか。ただし、物質 A のヘキサン/水間分配定数は  $1.0 \times 10$  であり、各相中で化学変化を起こさないものとする。また、各抽出時に分配平衡が成立しているとする。