



分析化学II 期末試験



東京大学 理学部化学科 岡林潤
2018.7.30

解答には、導出の過程も簡潔に記すこと。解答の順序は問わない。関数電卓のみ持ち込み可。

第1問

以下の【1】から【5】の小問に答えよ。

【1】

次の(1)~(5)の語句の中から4つ選び、定義・内容についてそれぞれ2~3行で簡潔に説明せよ。式や図を用いてもよい。

1. pH ガラス電極
2. ネルンストの式
3. 抽出定数
4. ヨウ素酸化滴定
5. 電子顕微鏡
6. 活量
7. 蛍光分光

【2】

Lambert-Beer の法則は、以下のように書ける。これを証明せよ。また、各量の次元も記せ。

$$A = \epsilon l C$$

ただし、 A は吸光度、 ϵ はモル吸光係数、 C は溶質の濃度である。

また、Lambert-Beer の法則が成り立たない場合はどのような時か。

【3】

同じ試料の吸光度を6回測定したところ、0.2352, 0.2348, 0.2347, 0.2351, 0.2344, 0.2350 という値が得られた。平均値、標準偏差を求めよ。

【4】

次に示す検量線作成のためのデータから直線の検量線を最小二乗法によりその直線式を求めよ。

濃度	0.00	1.98	3.97	5.95	7.94	9.92
吸光度	0.000	0.164	0.335	0.497	0.653	0.821

また、試料溶液の5回繰り返し測定の結果が下の一覧である。最後の吸光度は大きすぎる疑わしい値である。このデータを棄却すべきかどうかをQ検定により判定せよ。下記のQの臨界値の表を用いよ。

試料溶液の吸光度： 0.728, 0.728, 0.724, 0.727, 0.740

測定回数 n	Q の臨界値							
	3	4	5	6	7	8	9	10
Q_{90}	0.90	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

【5】

図1は金属塩化物錯体の陰イオン交換樹脂への分配比の塩酸濃度依存性である。Fe(III), Co(II), Ni(II)を分離する方法について、この図を基にして述べよ。

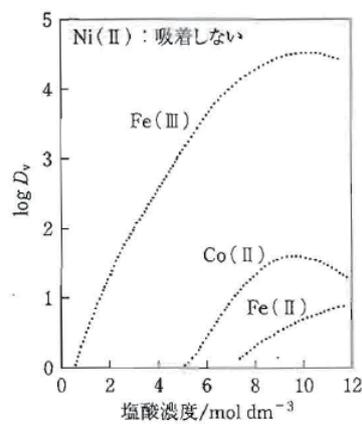


図1: 金属塩化物錯体の陰イオン交換樹脂への分配比と塩酸濃度の関係

第2問

0.500 M の H_2SO_4 を含む 2.00×10^{-2} M の Fe^{2+} 溶液 20.0 mL に対して、 4.00×10^{-3} M の MnO_4^- 溶液を用いて滴定する。以下の標準酸化還元電位を用いよ。また、硫酸は完全に酸解離しているものとする。

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$$

1. 反応式を記せ。
2. 反応の平衡定数を求めよ。
3. 当量点における MnO_4^- の滴下量を求めよ。
4. 当量点における MnO_4^- の平衡モル濃度を x mol/L とする。[Fe^{2+}], [H^+], [Fe^{3+}], [Mn^{2+}] について、 x を用いて表せ。
5. x について、近似値を求めよ。
6. 当量点における平衡電位を求めよ。
7. 当量点における各成分 ([Fe^{3+}], [Fe^{2+}], [MnO_4^-], [Mn^{2+}]) の濃度を求めよ。

第3問

第2問と同じ滴定について、可視吸収分光により当量点を評価した。

1. MnO_4^- の滴下量を V , 当量点での滴下量を V_e として、[MnO_4^-], V , V_e の間に成り立つ関係式を記せ。ただし、 $V > V_e$ とする。
2. 前問1. と Lambert-Beer の法則から、グランプロットの方法について説明せよ。
3. MnO_4^- の滴下量が 25 mL のときの透過率は 0.081, 滴下量 30 mL のときの透過率は 0.011 であった。グランプロットを作成し、 V_e を求めよ。ただし、透過測定に用いたセルは 1 cm とし、モル吸光係数は $2450 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ とする。

第 4 問

Mn 0.805 % を含む鉄鋼標準試料がある。その 0.1552 g を秤りとり、溶解した後に酸化して Mn を MnO_4^- とし、 250 cm^3 とした。この溶液を光路長 1.00 cm のセルに入れ試薬ブランクを対照に波長 525 nm の光を用いて吸光度を測定したところ 0.240 であった (溶液 A)。同じ試料の 0.2018 g については吸光度は 0.316 であった (溶液 B)。次に、Mn 含有量未知の鉄鋼試料 0.1776 g について同様に操作を行って吸光度を測定したところ 0.287 の吸光度が得られた (溶液 C)。溶液の比重は 1 とし、Mn の原子量は 55.94 とする。

1. 比重 1 の場合の ppm の定義を述べよ。
2. A, B 各溶液の Mn 濃度を ppm 単位で示せ。
3. 上記測定結果を用いて Mn の吸光度法の検量線を描け。横軸を Mn 濃度 ppm, 縦軸を吸光度とせよ。
4. 前問 2. での検量線を用いて溶液 C の Mn 濃度を ppm で求めよ。
5. 未知試料中の Mn 含有率 (%) を求めよ。
6. 光路 1.00 cm として、3. で求めた検量線から MnO_4^- の 525 nm におけるモル吸光係数を求めよ。

第 5 問

8-キノリノール (HQ) は、水溶液中で以下の酸解離平衡にある。



また、HQ のトルエン - 水間の分配係数は $K_D = 10^{2.21}$ である。

1. この系における分配比を記せ。
2. 分配比を $[\text{H}^+]$, K_{a1} , K_{a2} , K_D を用いて記せ。
3. 酸性の場合における、 $\log D$ の pH 依存性を述べよ。
4. アルカリ性の場合における、 $\log D$ の pH 依存性を述べよ。
5. これらのデータを用いて、トルエン - 水間における HQ の $\log D$ と水相の pH との関係を図示せよ。

今後の講義の参考にさせてほしいので、この講義の良い点、改善点など記載してください。(+0.5)