



分析化学II 中間試験



東京大学 理学部化学科 岡林潤
(スペクトル化学研究センター)

2017.6.12

解答には、導出の過程も簡潔に記すこと。

第1問

【1】

酸化還元反応または分配反応に関する次の(1)~(5)の語句の中から**3**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. 標準水素電極
2. ヨウ素還元滴定
3. キレート抽出
4. みかけの電位
5. ウィンクラー法

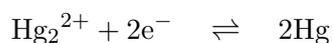
【2】

酸性条件における過マンガン酸イオンの酸化還元電位は、pHが1増加するごとに何V増加または減少するか。ただし、半反応は下記で与えられ、標準酸化還元電位は1.51 Vとし、 MnO_4^- と Mn^{2+} の活量は一定とする。



【3】

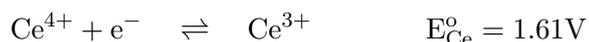
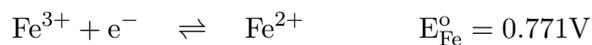
カロメル電極 $\text{Hg} \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \parallel \text{Cl}^-$ では以下の反応が起こる。



この反応の酸化還元電位を E_{Hg} 、標準酸化還元電位を E_{Hg}° とする。カロメル電極の Cl^- の活量が1のとき、電位の測定値から Hg_2Cl_2 の溶解度積 K_{sp}° を導出するための式を求めよ。

第2問

1 M HNO₃ を含む 0.100 M Fe²⁺ 溶液 100 ml を 1 M HNO₃ を含む 0.100 M Ce⁴⁺ 溶液で滴定した。滴定開始からの Ce⁴⁺ 溶液の滴下量を v (ml) として、滴下後に平衡に達したときの酸化還元電位を E (V) とする。以下の問いに答えよ。ただし、溶液中のイオンの活量係数は 1 とし、標準酸化還元電位は下記の値を用いよ。



1. 当量点の v の値および E の値を有効数字 3 桁で求めよ。また、このときの [Fe²⁺], [Fe³⁺], [Ce³⁺], [Ce⁴⁺] について、主要成分は有効数字 3 桁で、微量成分は有効数字 1 桁で求めよ。
2. 滴下量が $v = 10.0$ (ml) のときの E の値を有効数字 3 桁で求めよ。
3. 滴下量が $v = 200$ (ml) のときの E の値を有効数字 3 桁で求めよ。
4. 縦軸を E , 横軸を v として、滴定曲線の概形を描け。主要な数値を明記すること。

第3問

分配反応に関する以下の問いに答えよ。

【1】

1. 分配比 D と抽出率 $\%E$ の定義を記せ。
2. D と $\%E$ の関係式を記せ。

【2】

化合物 A を含む水溶液 20 ml (試料液) がある。試料液から有機溶媒 (合計 40 ml) を用いて化合物 A を抽出する。分配比は 10 である。

1. 有機溶媒 40 ml で 1 回だけ抽出を行った。有機相に抽出された化合物 A の割合 (%) を有効数字 2 桁で求めよ。
2. 有機溶媒 20 ml で 2 回抽出を行った。有機相に抽出された化合物 A の割合 (%) を有効数字 2 桁で求めよ。

【3】

安息香酸 (HBz) を水溶液からジエチルエーテルに抽出する。分配係数 K_d は 24 である。HBz は水相において酸解離し、酸解離定数は $pK_a = 4.2$ で与えられる。水溶液中のイオンの活量係数は 1 とする。HBz は有機相で二量体を形成しないものとする。

1. 分配比 D を [H₃O⁺] の関数として表せ。
2. 縦軸を $\log D$, 横軸を pH として、グラフの概形を描け。ただし、主要な数値や漸近線を明記すること。

○ 時間の余った人は、感想や要望を記載してください。