

平成 31 年度長崎大学大学院工学研究科

博士前期課程 総合工学専攻一般入試

化学・物質工学コース 専門科目 B

分析化学・電気化学

この分野の問題を選択する場合は左の枠内に○を付け，選択しない場合は×を付けること。

受験番号 _____

※用紙の 2 枚目以降には決して受験番号を記入しないこと。

この線の下には受験者は何も記入しないこと。

整理番号 _____

【注意】以下の問では、平衡定数は「濃度平衡定数」を、溶解度積は「濃度溶解度積」を表わす。また、全ての化学種の活量係数は1とし、活量を用いずに濃度で計算してよい。濃度の単位 M は、 mol L^{-1} を表わす。なお、温度は常に 298 K とする。さらに、SHE は標準水素電極を表わす。計算問題の解答には途中の計算過程も示せ。必要があれば、次の値を用いよ。

気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ファラデー定数 $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$

問1. 以下の問に答えよ。

- (1) 電荷 n_i の化学種 i が、電位 ϕ の位置に置かれた時の電気化学ポテンシャル $\bar{\mu}_i$ を式で表わせ。なお、化学ポテンシャルは μ_i で表わすこととする。
- (2) $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Ce}^{3+}$ の反応の平衡定数 K を、各金属イオンのモル濃度 ($[\text{M}^{n+}]$) を用いた式で表わせ。
- (3) $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Ce}^{3+}$ の反応の標準 Gibbs 自由エネルギーの変化量 ΔG° と平衡定数 K との関係を示す式で表わせ。気体定数 R とファラデー定数 F 以外の記号を使用したときは、その記号の意味も説明すること。
- (4) 次の反応の標準電極電位 (標準酸化還元電位, E°) の値を参考にして、
 $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2 \text{Ce}^{3+}$ の反応の平衡定数 K の値を求めよ。

$$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} \quad E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}) = +1.61 \text{ V vs. SHE}$$

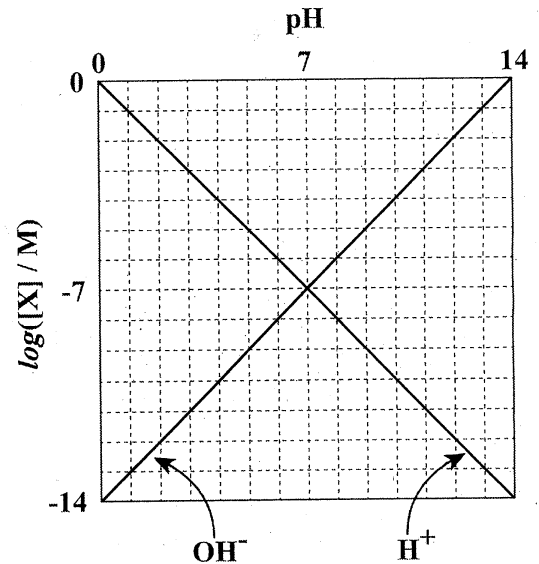
$$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} \quad E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = +0.15 \text{ V vs. SHE}$$
- (5) 5.0 mmol の Sn^{2+} イオンが溶解している溶液に、10 mmol の Ce^{4+} イオンを加え平衡に達した溶液に電極を入れた。この電極の電位を、SHE を基準として求めよ。ただし、電極自体は反応しないとする。

問1の解答欄(解答欄が不足する場合は、その旨、おもて面に明記して、同一解答用紙の裏面に解答すること。)

問2. 以下の間に答えよ。なお、0.10 M ギ酸アンモニウム水溶液を水溶液 A と呼ぶ。また、ギ酸 HCOOH の pK_a は 3.75, アンモニア NH_3 の pK_b は 4.64 である。

- (1) アンモニウムイオンの pK_a 値を記せ。
- (2) 水溶液 A について、横軸を pH とする主変数図を下の解答欄に示したが、4本の濃度線が欠けている。それらを図中に補完し、図を完成させよ。その際、図中に存在するシステムポイントに○印でマークし、その座標も記せ。
- (3) 水溶液 A の proton condition の式を記せ。
- (4) 水溶液 A の pH 値を、適切な有効桁で答えよ。
- (5) 40 mL の水溶液 A に、 x mL の 0.20 M の塩酸を加えたところ、 $pH = 3.75$ の緩衝溶液となった。 x の値を求めよ。
- (6) 1.0×10^{-3} M の溶質を含む水溶液 40 mL を、30 mL の有機溶媒と振り混ぜたところ、水相の溶質濃度が 2.5×10^{-4} M になった。分配比を求めよ。
- (7) エチレンジアミン四酢酸が、六座配位のキレート試薬として働く時のイオンの構造式を記せ。

問2の解答欄(解答欄が不足する場合は、その旨、おもて面に明記して、同一用紙の裏面に解答すること。)



問3. ある酸塩基指示薬 HA を種々の pH の緩衝溶液に溶かし、それらの吸光度を光路長 1.0 cm のセルを用いて測定したところ、酸型 (HA) の吸収極大波長は 437 nm, 塩基型 (A⁻) の吸収極大波長は 493 nm であった。各 pH における 493 nm の吸光度 (Abs) は以下の通りになった。以下の間に答えよ。

pH	1.0	2.0	6.3	9.0	10.0
Abs	0.05	0.05	0.70	1.65	1.65

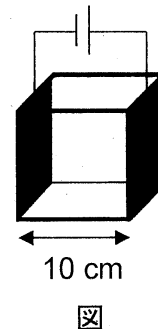
波長 (nm)	色	補色
~435	紫外	
435~480	青	黄
480~490	緑青	橙
490~500	青緑	赤
500~560	緑	赤紫
560~580	黄緑	紫
580~595	黄	青
595~610	橙	緑青
610~750	赤	青緑
750~	赤外	

- (1) この指示薬の酸型および塩基型での溶液の色を答えよ。
- (2) 酸解離定数 K_a および指示薬の全濃度 C (mol/L) を, $[H^+]$, $[HA]$, $[A^-]$ を用いて示し, ある波長における吸光度 A の関係式を, 吸光度の加性 ($A = A_{HA} + A_{A^-}$) を利用して導け。なお, この波長における HA と A⁻ のモル吸光係数を ϵ_{HA} , ϵ_{A^-} とする。
- (3) 溶液が十分に酸性の場合, すなわち $[H^+] \gg K_a$ のとき $A = \epsilon_{HA} \times C = A_{HA}^0$, また溶液が十分に塩基性の時, すなわち $[H^+] \ll K_a$ のとき, $A = \epsilon_{A^-} \times C = A_{A^-}^0$ となるとして, pK_a と pH の関係式を A , A_{HA}^0 , $A_{A^-}^0$ を用いて表し, この指示薬の pK_a を有効数字 2 桁で計算せよ。
- (4) 一般的に光遷移による遷移確率を議論する場合, 遷移確率は摂動ハミルトニアン積分値に依存し, 積分値が 0 になると禁制遷移となる。禁制遷移となる場合の例を一つ挙げ, 簡潔に説明せよ。

問3の解答欄(解答欄が不足する場合は, その旨, おもて面に明記して, 同一用紙の裏面に解答すること。)

問4. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

図のように立方体のガラスの水槽（内側の辺の長さ：10.0 cm）があり、一組の向かい合う側面に薄い金属製の電極が貼ってある。この水槽に $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ の $M\text{Cl}$ 水溶液（ $M = \text{H, Li, Na, K}$ ）を満たしてある。ただし、以下の設問の条件では、いずれの電極上でも、酸化・還元反応は起こらないとする。



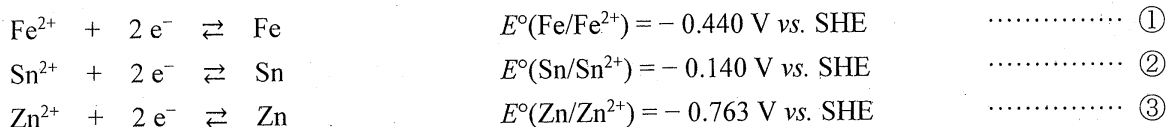
- (1) 両電極間に 1 V の電圧を印加した。その瞬間に流れる電流の値が最も大きな水溶液に対応する M を答えよ。電流が他の水溶液よりも大きい理由も説明すること。
- (2) 両電極間に 1 V の電圧を印加した。その瞬間に流れる電流の値が最も小さな水溶液に対応する M を答えよ。電流が他の水溶液よりも小さい理由も説明すること。
- (3) M が Na とする。両電極間に 1.00 V の電圧を印加した。その瞬間に流れる電流を求めよ。必要ならば、次のイオンの極限モル電気伝導率の値を用いよ。

$$\lambda^\infty(\text{Na}^+) = 5.011 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}, \quad \lambda^\infty(\text{Cl}^-) = 7.635 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

- (4) (3)において、水溶液中のナトリウムイオンの輸率を求めよ。

問5. 以下の問に答えよ。

Fe の表面に Zn あるいは Sn をめっきすることで、 Fe の酸化を防ぐ（防食する）ことができる。それぞれの表面に、 Fe まで届くピンホールやキズができた場合のことを含め、 Zn めっきおよび Sn めっきの防食メカニズムを説明せよ。なお、以下の電気化学反応の 298 K における標準電極電位（標準酸化還元電位、 E° ）に基づいて説明すること。



問4, 5の解答欄（解答欄が不足する場合は、その旨、おもて面に明記して、同一解答用紙の裏面に解答すること。）