

令和3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 _____

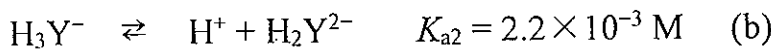
【注意】以下の問では、平衡定数は「濃度平衡定数」を、溶解度積は「濃度溶解度積」を表わす。また、全ての化学種の活量係数は1とし、活量を用いずに濃度で計算してよい。濃度の単位Mは、 mol L^{-1} を表す。なお、溶液は全て理想溶液で、温度は常に298 Kとし、この温度での水のイオン積は $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ とする。さらに、SHEは標準水素電極を表わす。計算問題の解答には途中の計算過程も示せ。必要があれば、次の数値を用いよ。

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) エチレンジアミン四酢酸(EDTA)の示性式を書け。

(2) EDTA を H_4Y で表すと、 H_4Y は次の4段階で解離し、それぞれの解離定数は次のように与えられる。また、それぞれの化学種の存在割合のpH依存性は、図1の概略図で示される。 H_3Y^- の存在率がほぼ100%になるpH域が存在しない理由を説明せよ。



(3) EDTAの『副反応係数 $\alpha_{4\text{Y}(\text{H})}$ 』とは何か説明せよ。

(4) pH=10.0に緩衝された0.200 Mの Mg^{2+} 水溶液50.0 mLを、0.100 MのEDTA溶液で滴定する場合について、このEDTA溶液を100 mLおよび200 mL加えた時のpMgを求めよ。ただし、 MgY^{2-} に対する $K_{\text{abs}} = 4.90 \times 10^8$, 副反応係数 $\alpha_{4\text{Y}(\text{H})} = 0.345$ とする。

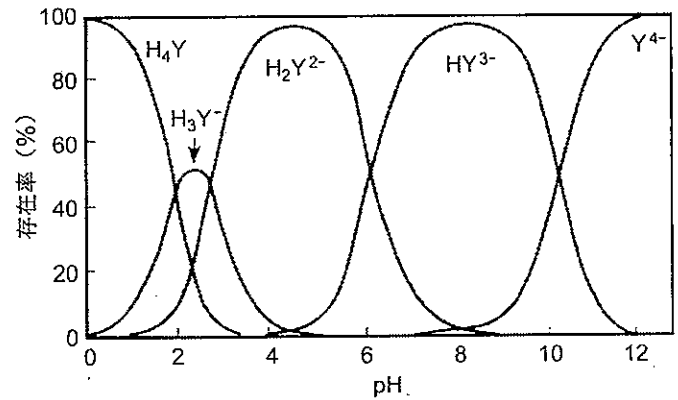


図1 EDTAの各化学種の存在率のpH依存性

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、同一用紙の裏面に解答すること。)

問2. 以下の問に答えよ。

- (1) n -ヘキサン(O)中での会合性及び水(W)中での解離性のいずれも有さない分子 X の、 n -ヘキサンと水との間での分配係数 K_d は 15.6 である。
- ①互いに接している W 相と O 相の体積をそれぞれ V_w と V_o とするとき、平衡にある両相中の X の物質量比 (モル比) n_w/n_o を K_d , V_w , V_o を用いて表せ。
 - ②一回の抽出操作で、水中の X の濃度を抽出前の 1.00% にするために必要な n -ヘキサンの体積は水の体積の何倍か。
 - ③一回の抽出当たり、水相体積の 1/3 の n -ヘキサンを用いて抽出を繰り返す。3 回繰り返したときに水中に残る X は、抽出前の何%か。
- (2) ヒ酸 H_3AsO_4 は 3 段階の酸解離を起こしうる。0.100 M $(NH_4)_2HAsO_4$ 水溶液について、①Electroneutrality 条件、②ヒ酸に関する Material Balance 条件、③アンモニアに関する Material Balance 条件、④Proton 条件を記せ。
- (3) 0.10 M 酢酸アンモニウム水溶液の pH を求めよ。ただし、酢酸の pK_a として 4.77, アンモニアの pK_b として 4.65 を用いよ。
- (4) 以下の①~③から 1 つを選択し、説明を記せ。分子構造や概略図を用いてもよい。
- ①ケルダールが開発した有機窒素の定量法で、酸塩基滴定に基づくもの。
 - ②ペダーセンが合成し発見した大環状分子で、金属イオン選択的結合能をもつもの。
 - ③志方とヘイロフスキーが開発した電気分析化学手法。

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. 以下の問に答えよ。

(1) 吸光分析においては、光路長 L cm の石英セルに試料溶液をいれ、ある波長における試料溶液への入射光強度 (I_0) と透過光強度 (I) を測定する。測定波長における試料のモル吸光係数 (ϵ) が既知であれば、吸光度 (Abs) を測定することにより、試料のモル濃度 c M を決定することができる。透過光強度と c の関係は **ア** の法則であり、透過光強度と L の関係は **イ** の法則である。この2つの法則を合わせて作られた関係式は、 I_0 と I および L , c , ϵ を用いて **ウ** と与えられる。吸光度は無次元であるが、モル吸光係数は **エ** の単位を持つ。

- ① 空欄 **ア** から **エ** を埋めよ。
- ② 吸光度と透過パーセント ($T\%$) の関係式を求めよ。

(2) 色素 X の 1.00×10^{-3} M 溶液は、450 nm で吸光度 0.18, 620 nm で 0.04 を示す。一方、色素 Y の 1.00×10^{-4} M 溶液は、450 nm で 0.00, 620 nm で 0.51 の吸光度を示す。両色素が混合された系のそれぞれの波長における吸光度は、450 nm で 0.48, 620 nm で 0.82 であった。ただし測定はすべて 1 cm のセルを使用している。

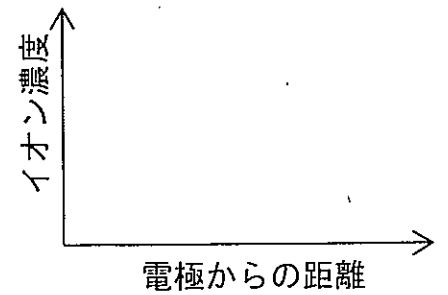
- ① 色素 Y の溶液の色は何色か。右の表を用いて答えよ。
- ② 混合溶液の色素 X および Y の濃度 (C_x および C_y) を求めよ。

波長 (nm)	色	補色
~400	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
595~615	橙	緑青
615~750	赤	青緑
750~	赤外	

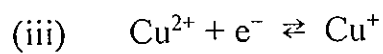
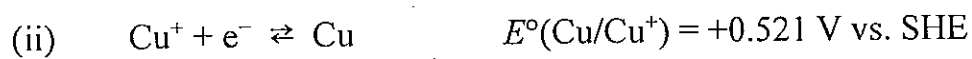
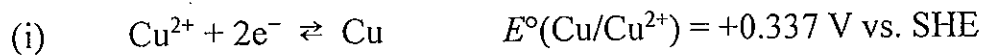
問3の解答欄(解答欄が不足する場合は、その旨、おもて面に明記して、同一用紙の裏面に解答すること。)

問4. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

- (1) 電極 | 電解液界面近傍に形成される電気二重層において、カチオンとアニオンはどのように分布するか。解答欄に右図のグラフを作成して、イオン分布の特徴が分かるように図示せよ。ただし、電極は正に帯電しており、カチオンとアニオンの価数はともに1とする。電気二重層は Gouy-Chapman モデルに基づき記すこと。



- (2) 可逆水素電極 (Reversible Hydrogen Electrode: RHE) の電極電位 $E(\text{RHE})$ を標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode: SHE) の電極電位 $E^\circ(\text{SHE})$ と pH を用いて表せ。
- (3) 次の(i)と(ii)の反応に対する標準電極電位を用いて、(iii)の標準電極電位を SHE 基準で求めよ。



- (4) 電池や電気分解では、電極間に流す電流に応じて電位差 (電圧) が変化する。電池において、電極間に流れる電流と電圧の関係を表すグラフがどのようなになるかを説明せよ。それぞれの電極において電流と電位には Butler-Volmer 式が成り立つとし、その関係から電池に流れる電流と電圧の関係を導くこと。

問4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。)