

令和5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。

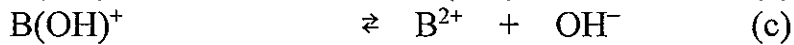
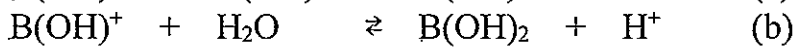
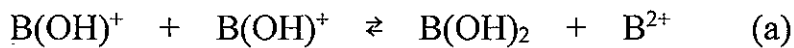
整理番号 _____

【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、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 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 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. 仮想的な弱塩基である二酸塩基 B(OH)_2 の濃度が $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ の水溶液 50.0 mL を、 $2.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ の HCl 水溶液で滴定する場合について、以下の問に答えよ。ただし、 B(OH)_2 の塩基解離平衡定数は、 $K_{b1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、 $K_{b2} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ とする。

- (1) 何 mL の HCl 水溶液を滴下すると第1当量点になるか答えよ。
(2) 第1当量点では、次の3つの化学反応のうち、どの反応が最も起こりやすいと考えられるか。その理由も説明せよ（各式の平衡定数の値を用いて説明すること）。

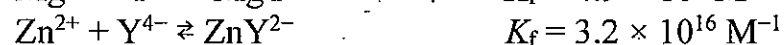
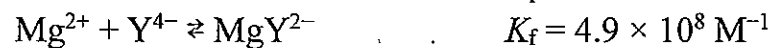


- (3) 第1当量点で B^{2+} イオンと濃度が等しい化学種を答えよ。
(4) 第1当量点での pH はいくらか計算せよ。
(5) 何 mL の HCl 水溶液を滴下すると第2当量点になるか。また、第2当量点での pH はいくらか計算せよ。
(6) 100 mL の HCl 水溶液を滴下した混合溶液の pH はいくらか計算せよ。
-

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) 2.0×10^{-7} M 水酸化カリウム水溶液の pH を求めよ。
- (2) 0.10 M トリフルオロエタノール水溶液の pH を、pH を横軸とする主変数図を描いて参照し、求めよ。
一塩基酸であるトリフルオロエタノールの酸解離定数の指数 pK_a は、12.40 とする。
- (3) Pb^{2+} を逆滴定法で定量する方法について考える。 Pb^{2+} を含む弱アルカリ性アンモニア水溶液に、過剰の $EDTA^{4-}$ を加え、この溶液を金属イオン M^{2+} の標準溶液で滴定することとする。 M^{2+} として、 Mg^{2+} 及び Zn^{2+} を用いることの可否を、以下の錯生成定数 K_f ($Y = EDTA$) に基づいて、理由と共に判定せよ。



- (4) 酢酸の pK_a は 4.75 である。次の 3 つの水溶液①～③の pH を求めよ。

水溶液①: 0.10 M 酢酸水溶液

水溶液②: (0.10 M 酢酸 + 1.0×10^{-5} M 酢酸ナトリウム)水溶液

水溶液③: (0.10 M 酢酸 + 0.15 M 酢酸ナトリウム)水溶液

- (5) 金属イオンの水溶液に非イオン性抽出試薬を加え、さらに疎水性アニオンを添加し、有機相へ金属イオンを抽出する方法をイオン対抽出という。この操作における抽出試薬としてのクラウンエーテルの有用性を述べよ。

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. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

吸光分析を利用して、pH 指示薬の酸解離平衡定数 (K_a) を求めることができる。ある弱酸性 pH 指示薬 HIn を濃度が $1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ になるように、緩衝溶液を用いて調製した。この溶液の種々の pH での吸光度を $l = 1.0 \text{ cm}$ のセルで測定したところ、560 nm において次の結果が得られた。低い pH では溶液中の主化学種が HIn, 高い pH では主化学種が In^- であるとし、数値は有効数字 2 桁で解答すること。

pH	1.0	2.0	7.0	10.0	11.0
吸光度 A	0.00	0.00	0.32	0.42	0.42

(1) 指示薬 HIn および In^- はそれぞれ吸収極大波長が、482 nm, 558 nm であった。HIn および In^- の溶液の色を、表を用いて答えよ。

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

(2) HIn および In^- の 558 nm におけるモル吸光係数を求めよ。

(3) 酸解離平衡定数 K_a および指示薬の全濃度 C を, $[\text{H}^+]$, $[\text{HIn}]$, $[\text{In}^-]$ を用いて表わせ。また, それらの式を用いて, $[\text{HIn}]$ および $[\text{In}^-]$ を $[\text{H}^+]$, K_a , C を用いて表わせ。

(4) 吸光度の加成性を利用して, $\text{p}K_a$ と pH の関係式を吸光度 A および A_0 ($\epsilon_{\text{In}^-} \times C$: 全てが In^- の時の吸光度) を用いて表わせ。

(5) (4) の関係式を用いて, この指示薬の $\text{p}K_a$ を求めよ。

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. 以下の問に答えよ。

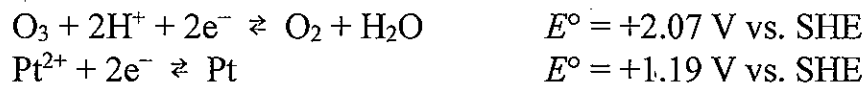
- (1) 電極 | 電解液界面近傍におけるカチオン, アニオンの濃度 (それぞれ C_+ , C_- とする) は, 電極表面からの距離 x に対してどのように変化するか。特徴がわかるように解答欄のグラフに図示せよ。ただし, イオンの濃度分布は電気二重層の Gouy-Chapman モデルに従うとし, 電極の電位は電解液の電位より高いとする。また, バルクの電解液では $C_+ = C_- = C^\infty$ であるとする。
- (2) 電極上でファラデー過程 (酸化還元反応を伴う過程) が平衡状態にある (過電圧が 0) とき, 外部回路に電流は流れない。過電圧を変えると, 電流が流れる。次の①, ②の場合, 電流はそれぞれどのような過電圧依存性を示すか。最も近いと思われる挙動を, 選択肢から選び, そのような振る舞いを示す理由を説明せよ。ただし, 電極は静止しており, 平板状で十分広い面積を有するとする。

- ① 過電圧が非常に小さいとき。
 ② 過電圧が非常に大きいとき。ただし, 物質移動律速 (拡散律速) であるとする。

(選択肢)

- (a) 過電圧の変化に対して, 電流値はほぼ一定となる。
 (b) 過電圧に比例した電流が流れる。
 (c) 過電圧を変えた直後に電流は流れるが, 電流の絶対値は次第に減少し, 0 に漸近する。
 (d) 過電圧変化に対して, 指数関数的に電流は増加する。
- (3) イオンが透過できる多孔膜によって, 0.1 M HCl 水溶液(A)と 0.001 M HCl 水溶液(B)が隔てられている。このとき, 水溶液 A, B のどちらの電位のほうが高くなるか。理由も説明すること。
- (4) 次の条件のとき, 水溶液中で O_3 による白金の腐食反応は自発的に進行しうるか, 答えよ。また, 白金 1 mol あたりの自由エネルギー変化を求めよ。ただし, 次の電極反応に対する標準電極電位を用いること。

[条件] 気体の圧力: $p(O_3) = p(O_2) = 1.0 \text{ bar}$, 水溶液の pH: 0, 白金イオンの活量: $a(Pt^{2+}) = 1.0$



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, 同一用紙の裏面に解答すること。)

