

令和4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

海洋未来科学コース（化学・物質工学系） 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. 解離定数 $K_a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ の一塩基酸 HA (HA は仮想的な弱酸) と NaOH との塩 NaA について、以下の問に答えよ。

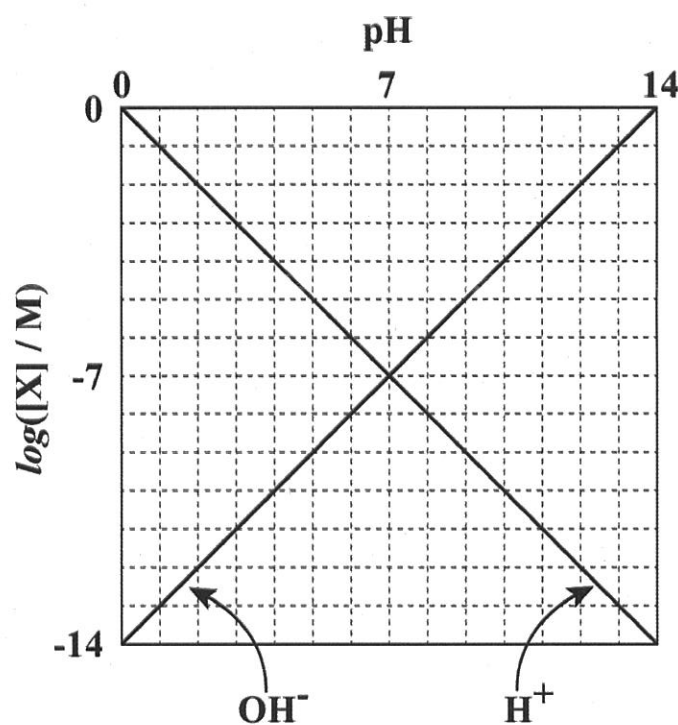
- (1) $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の NaA を、水に完全に溶解して 100.0 mL の水溶液を調製した。この水溶液中のイオン種の電気的中性則を式で表せ。また、この水溶液の pH を求めよ。
- (2) 上記(1)の水溶液に、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ の HA 水溶液 100.0 mL を加えた後の溶液の pH を求めよ。
- (3) 上記(2)の水溶液 (合計 200.0 mL の混合溶液) に、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ の HCl 水溶液 40.0 mL を加えた後の溶液の pH を求めよ。
- (4) 上記(2)の水溶液 (合計 200.0 mL の混合溶液) に、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ の NaOH 水溶液 20.0 mL を加えた後の溶液の pH を求めよ。

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) 二塩基酸 H_2A があって、一つ目のプロトン解離の $\text{p}K_a$ が 6.00, 二つ目が 8.00 である。0.010 M H_2A 水溶液について、横軸を pH とする主変数図を下の解答欄に示したが、3 本の濃度線が欠けている。それらを図中へ書き込んで補完し、図を完成させよ。どの線がどのイオンまたは分子のものであるか、明示することが必要である。さらに、この水溶液の pH を求めよ。
- (2) 0.050 M フェノール水溶液の pH を求めよ。なお、フェノールの $\text{p}K_a$ は 9.90 である。
- (3) 0.050 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 水溶液について、①リン酸に関する Material Balance 条件, ②アンモニアに関する Material Balance 条件, ③Proton 条件を記せ。
- (4) 混ざり合わない水相-有機相間のカルボン酸 HQ の分配平衡においては、水相での HQ の酸解離平衡定数が K_a であり、有機相での HQ の二量化平衡定数が K_p であり、HQ の分配平衡定数が K_D である。水中でのプロトン濃度が $[\text{H}^+]$, 水中での HQ 濃度が $[\text{HQ}]$ であるとき、HQ の分配比 D を、与えた濃度と平衡定数を用いて表せ。
- (5) 金属イオン A^{m+} と B^{n+} を含む水溶液と抽出試薬 P を含む有機相を振り混ぜ、 A^{m+} のみを選択的に有機相に抽出する時、P に要求される性質を記せ。

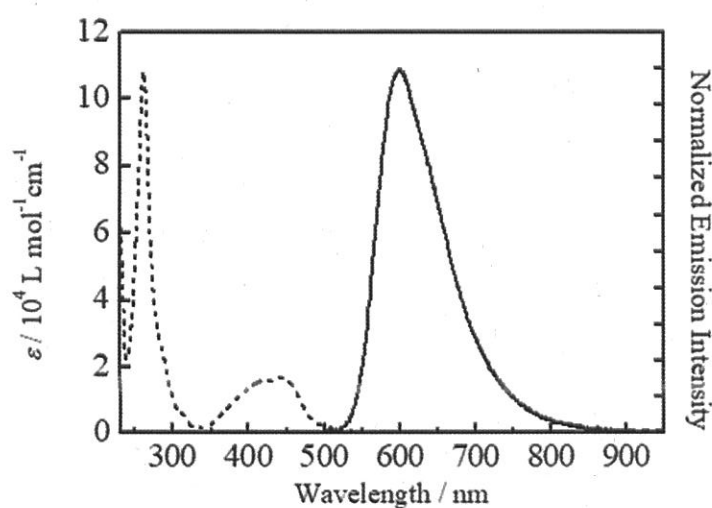
問2の解答欄(解答欄が不足する場合は、その旨、おもて面に明記して、同一用紙の裏面に解答すること。)



問3. 以下の問に答えよ。

図は、ある化合物のアセトニトリル中の吸収スペクトル（破線）と発光スペクトル（実線）である。最も長波長側に観測される吸収極大波長は 472 nm、発光極大波長は 605 nm、472 nm におけるモル吸光係数は $19,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。なお、測定には光路長 1.0 cm のセルを用いた。

- (1) この化合物のある濃度のアセトニトリル溶液を調製した。この溶液の吸収スペクトルを測定したところ、472 nm における吸光度は 0.50 であった。この溶液のモル濃度を求めよ。また、この吸光度における透過光強度は入射光強度の何%か、答えよ。
- (2) この化合物の溶液の色および発光の色を答えよ。
- (3) この化合物の発光は励起三重項状態からの発光であり、酸素存在下で測定すると発光強度が弱くなった。この発光の名称を答えよ。また酸素存在下で、この発光が弱くなった理由を答えよ。
- (4) 発光量子収率の定義を答えよ。
- (5) Kasha 則とはどのような法則か。以下の語句をすべて使って答えよ。
光吸収、光反応、放射過程、最低励起状態、振動準位



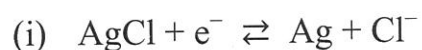
波長 (nm)	色	補色
~435	紫外	
435~480	青	黄
480~490	緑青	橙
490~500	青緑	赤
500~560	緑	赤紫
560~580	黄緑	紫
580~595	黄	青
595~610	橙	緑青
610~750	赤	青緑
750~	赤外	

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。)

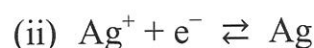
問4. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

(1) 難溶性塩 BaSO_4 の溶解度は $9.51 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ である。溶解度積を求めよ。

(2) 難溶性塩 AgCl の溶解度積を、以下のデータを用いて求めよ。



$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) = +0.22 \text{ V vs. SHE}$$



$$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V vs. SHE}$$

(3) 一般的な燃料電池は、陽極で水素が酸化され、陰極で酸素が還元されることで作動する。水素の代わりにブタンを燃料として用いた燃料電池の標準起電力を求めよ。電解質は酸化物イオン伝導体として考えよ。また、陽極側、陰極側のガス圧はともに 1 bar とし、水は液体の状態で生成するものとする。なお、ブタン、二酸化炭素、水の標準生成ギブズエネルギーは、それぞれ -17 kJ mol^{-1} , -394 kJ mol^{-1} , -237 kJ mol^{-1} である。

(4) 燃料電池の電流と電圧との一般的な関係を右図に示す。このような電流－電圧特性を示す理由を理論的に説明せよ。また、①～③のなかで、もっとも良好な特性であるものを選べ。

(5) 酸化還元反応「 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ 」の交換電流密度 (1 M H_2SO_4 水溶液中) は電極材料により異なり、白金：約 $3 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ 、金：約 $4 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ 、水銀：約 $5 \times 10^{-13} \text{ A cm}^{-2}$ である。これらの材料を、電極触媒活性が高い順に記せ。

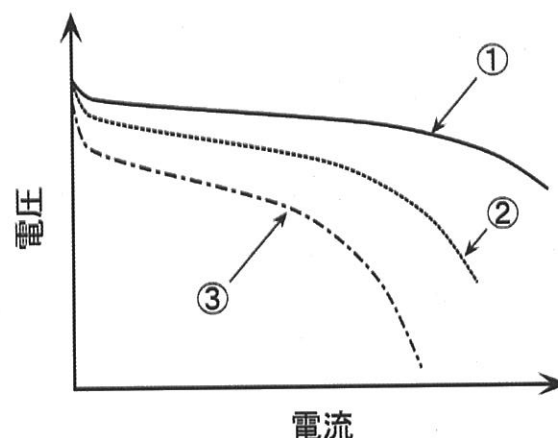


図 燃料電池の電流－電圧特性

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。)