

令和6年度 長崎大学大学院総合生産科学研究科

博士前期課程 総合生産科学専攻 一般入試

共生システム科学コース (化学・物質科学分野) 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、分配定数は「濃度分配定数」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、 $\text{mol L}^{-1}$  を表す。なお、溶液は全て理想溶液で、温度は常に  $298\text{ K}$  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  $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$

---

(このページの以下の余白は計算用紙として自由に用いてよい。採点時には参照しない。)

問1. 以下の(1)~(5)に答えよ。エチレンジアミンの2つの塩基解離定数の指数は4.08と6.89である。  
 $\text{BaSO}_4$ と $\text{PbSO}_4$ の溶解度積はそれぞれ $1.1 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ と $3.5 \times 10^{-8} \text{ M}^2$ である。

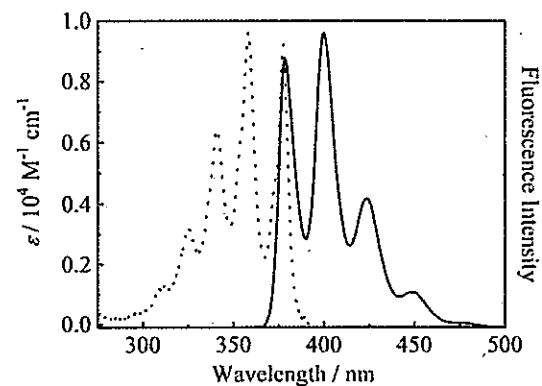
- (1) 次の2つの水溶液 a と b で成り立つ[ ]内の条件式を記せ。  
a. 炭酸水素アンモニウム水溶液 [プロトン条件]  
b. 硝酸銀水溶液に、総濃度  $C(\text{NH}_3)$  になるようにアンモニア水を混合した溶液 [アンモニアに関する物質保存条件]
- (2) 0.040 M エチレンジアミン水溶液を、0.080 M 塩酸で2段階目まで中和した。混合後の体積は、混合前の体積の和と等しかった。得られた水溶液の pH を求めよ。
- (3) 金属イオン  $\text{M}^{2+}$  0.20 mmol と配位子 L 0.20 mol を水に溶かして 200 mL の水溶液を得た。錯生成していない  $\text{M}^{2+}$  の平衡濃度を求めよ。 $\text{M}^{2+}$  は L と 1:1 錯体のみを、生成定数  $1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  で生成する。なお、金属イオン、配位子いずれも副反応を起こさないものとする。
- (4)  $\text{Ba}^{2+}$  と  $\text{Pb}^{2+}$  をともに 1.0 mM 含む水溶液に、硫酸ナトリウムを加えていく。硫酸鉛が沈殿し始めるときの溶液中の  $\text{Ba}^{2+}$  濃度を求めよ。

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. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。数値は有効数字2桁で解答すること。

図はアントラセン（分子量：178）のシクロヘキサン中における吸収（点線）および蛍光（実線）スペクトルである。

340 nm におけるモル吸光係数  $\epsilon_{340}$  は  $6.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。なお、吸収スペクトル測定には、光路長 1.0 cm のセルを用いた。



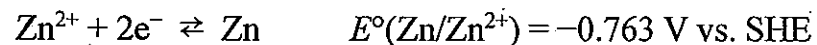
- (1) 一定量のアントラセンを量り取り、100 mL のシクロヘキサンに溶解させ、吸収スペクトルを測定したところ、340 nm における入射光強度に対する透過光強度は 90% であった。この時の吸光度を求めよ。また、量り取ったアントラセンの質量 (g) を求めよ。
- (2) 最も長波長側の吸収極大波長と最も短波長側の蛍光極大波長の差を何というか。
- (3) アントラセンは脱気溶媒中 77 K で発光を測定すると、700 nm 付近に発光バンドが観測される。この発光の名称を答えよ。また、この放射(輻射)遷移過程と蛍光の放射(輻射)遷移過程の違いがわかるよう、ヤブロンスキーダイアグラムを描いて説明せよ。その際、以下の語句を全て図中に示すこと。

【基底状態、励起一重項状態、励起三重項状態、項間交差】

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) 次の電極反応について、与えられた条件 ( $a(I)$ : イオン種 I の活量) における電極電位を求めよ。

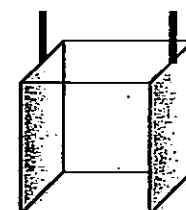


[条件]  $a(\text{Zn}^{2+}) = 0.0100$

(2) 過酸化水素が水と酸素に分解する化学反応は、自発的に進行するか。次の標準電極電位を用いて答えよ。



(3) 右図のように内側の辺の長さが 1.00 cm の立方体のガラス製容器があり、相對する一組の面の内側全面に電極 (厚さは無視できる) が貼り付けられている。容器に  $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$  の KCl 水溶液が満たされているとして、次の問に答えよ。



図

① この水溶液の極限モル電気伝導率 ( $\lambda^\circ$ ) を求めよ。ただし、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  の極限モル電気伝導率は、それぞれ  $\lambda^\circ(\text{K}^+) = 73.5 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ 、 $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 76.4 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$  とする。

② この水溶液の電気伝導率 ( $\kappa$ ) と、電極間の抵抗 ( $R$ ) 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。)