令和７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」を表わす。問 1 と問 2 では，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，温度は常に 298 K とし，この温度での水のイオン積は $K_w = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$ $M^2$ 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 $R = 8.314$ J $K^{-1}$ $mol^{-1}$，ファラデー定数 $F = 96{,}485$ 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)～(3)に答えよ。

(1) 0.100 M 酢酸水溶液を 0.050 M NaOH 標準液で中和滴定する。$CH_3COOH$ の酸解離定数の指数は 4.77 である。次の(i)～(iv)の pH を求めよ。

(i) 滴定開始前の酢酸水溶液の pH　　(ii) 半中和点の pH

(iii) 滴定率 0.75 における pH　　(iv) 当量点における pH

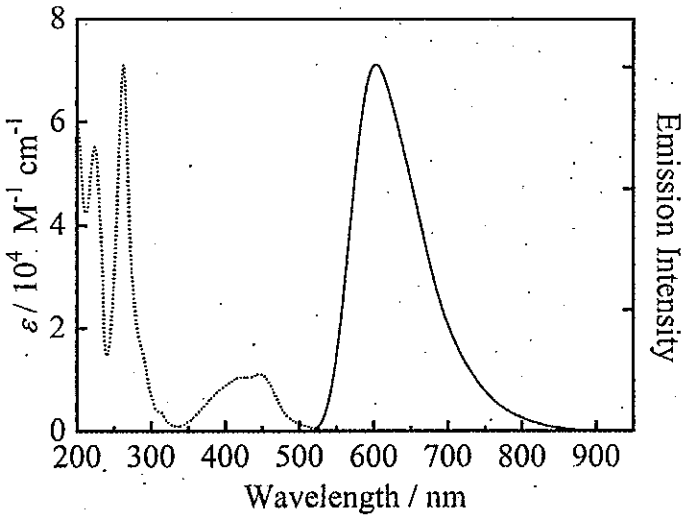
(2) アンモニア緩衝溶液中の $Ni^{2+}$をエチレンジアミン四酢酸でキレート滴定する。キレート生成平衡に影響しうる副反応，すなわち条件生成定数を求めるのに考慮すべき過程を具体的に 3 つ列挙せよ。

(3) 純水にフェロシアン化カドミウム $Cd_2[Fe(CN)_6]$を溶解させて溶解平衡に達した。この時の溶液中の $Cd^{2+}$濃度を求めよ。フェロシアン化カドミウムの溶解度積は $4.2 \times 10^{-18}$ $M^3$ である。

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，化合物 **A** のアセトニトリル中の紫外可視吸収スペクトル（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 445 nm，モル吸光係数は 11,000 $M^{-1}$ $cm^{-1}$ である。また，発光極大波長は 599 nm である。なお，測定には光路長 1.0 cm のセルを用いた。




(1) 化合物 **A** のアセトニトリル溶液の吸収スペクトルを測定したところ，445 nm における吸光度は 0.20 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，透過パーセント（$T$%）と吸光度の関係式を導出し，答えよ。

(2) 化合物 **A** の溶液の色および発光の色を，下の表を用いて答えよ。

| 波長 / nm | 435 未満 | 435 ~ 480 | 480 ~ 490 | 490 ~ 500 | 500 ~ 560 | 560 ~ 580 | 580 ~ 595 | 595 ~ 610 | 610 ~ 750 | 750 以上 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 | |

(3) 化合物 **A** の発光スペクトルを測定したところ，発光量子収率は 0.05，発光寿命は 0.42 μs であった。このときの輻射速度定数 $k_f$ および無輻射速度定数 $k_{nr}$ (= $k_{ic}$+$k_{isc}$)を求めよ。

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．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)はイオン種 I の活量を表す）における電極電位を求めよ。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ(Mn^{2+}/MnO_4^-) = +1.51\ \mathrm{V\ vs.\ SHE}$$

［条件］$a(MnO_4^-) = 0.0100$,　$a(Mn^{2+}) = 1.00 \times 10^{-3}$,　pH = 2.00

(2) 0.25 M 酢酸水溶液のイオン伝導率は $8.1 \times 10^{-2}$ S m$^{-1}$ である。この水溶液中での酢酸の電離度を求めよ。ただし，酢酸イオン，水素イオンの極限モル電気伝導率は，それぞれ $40.9 \times 10^{-4}$ S m$^2$ mol$^{-1}$, $349.8 \times 10^{-4}$ S m$^2$ mol$^{-1}$ とする。

(3) 強電解質溶液のモル電気伝導率 ($\Lambda$) は，理想溶液では濃度 ($c$) に依存しないが，実在溶液では濃度依存性を示す。この水溶液の極限モル電気伝導率を $\Lambda^\infty$ とするとき，実在溶液における $\Lambda$ の濃度依存性を示す式を記せ。解答に必要な定数があれば，他の記号と重複しない文字を適宜用いてよい。また，強電解質溶液の特性が理想性からずれる要因を２つ挙げよ。

(4) 電荷移動律速である電極反応に対して，電流密度 $i$ と過電圧 $\eta$ の関係を表す Butler-Volmer 式を記せ。ただし交換電流密度を $i_0$, 移動係数を $\alpha$, 反応電子数を $n$, ファラデー定数を $F$, 絶対温度を $T$ とする。

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。）