

令和8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。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 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}^2$ 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. 以下の問に答えよ。

- (1) 濃度 C_A の H_3PO_4 水溶液における (i) 物質収支の条件式および (ii) 電気的中性の条件式を記せ。
- (2) $2.0 \times 10^{-7} \text{ M KOH}$ 水溶液の pH を求めよ。
- (3) 0.50 M 酢酸水溶液と 0.50 M 酢酸ナトリウム水溶液から pH 4.47 の緩衝溶液 100 mL を調製したい。
両水溶液は何 mL ずつ必要か求めよ。なお、酢酸の $\text{p}K_a$ は 4.77 とする。
- (4) クロム酸銀 (Ag_2CrO_4) が純水中で溶解平衡にあるとき、溶存している Ag^+ の濃度を求めよ。なお、クロム酸銀の溶解度積 K_{sp} は $1.1 \times 10^{-12} \text{ M}^3$ 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、以下の間に答えよ。数値は有効数字2桁で解答すること。

吸光分析を利用して、pH 指示薬の酸解離定数 (K_a) を求めることができる。ある弱酸性 pH 指示薬 HA 4.0×10^{-6} mol を種々の pH の緩衝溶液に溶かし、100 mL に調製した。これらの溶液の吸光度を $l = 1.0$ cm のセルで測定したところ、波長 470 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 HA、高い pH では主化学種が A^- であるとする。

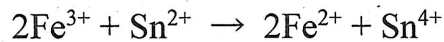
pH	1.0	2.0	7.3	11.0	12.0
吸光度 A	1.20	1.20	0.40	0.20	0.20

- (1) HA および A^- それぞれの、470 nm におけるモル吸光係数を求めよ。
- (2) 酸解離定数 K_a および指示薬の全濃度 C (M) を、 $[H^+]$, $[HA]$, $[A^-]$ を用いて表わせ。また、それらの式を用いて、 $[HA]$ および $[A^-]$ を $[H^+]$, K_a , C を用いて表わせ。
- (3) この指示薬の pK_a 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) 次式が全反応となる電解セルを組み立てた。「標準起電力 E° 」および「標準反応 Gibbs エネルギー $\Delta_r G^\circ$ 」を求めよ。そのうえで、「順反応が自発的に進行するかどうか」を答えよ。さらに、「平衡定数 K 」を求めよ。標準電極電位として以下の値を用いること。



$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = +0.771 \text{ V vs. SHE}, \quad E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}) = +0.150 \text{ V vs. SHE}$$

- (2) ある電気化学反応が電荷移動律速の場合、電流密度 i と過電圧 η との間に以下の Butler-Volmer 式が成り立つ。

$$i = i_0 \left[\exp\left\{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right\} - \exp\left\{\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right\} \right]$$

(i_0 : 交換電流密度, n : 反応電子数, α : 移動係数, T : 絶対温度)

表 3 種類の電極の表面において進行する「水素に関する酸化還元反応 “ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ ”」の交換電流密度 i_0^*

電極材料	$\log(i_0 / \text{A cm}^{-2})$
Hg	-12.2
Ir	-3.4
Ti	-6.8

*1 M H_2SO_4 水溶液中 (298 K)

- (i) この式の電流密度 i と過電圧 η との関係について、グラフを記しながら説明せよ。
- (ii) 1 M H_2SO_4 水溶液中における代表的な電極の「水素に関する酸化還元反応 “ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ ”」の交換電流密度を表に示す。表記した3種の電極材料 (Hg, Ir, Ti) について、水素発生反応に対する電気化学的な活性 (電極触媒活性) が高い順に並べよ。また、その順になる理由を、「交換電流密度の大きさの違い」と「過電圧を印加した際の電流値の違い」に基づいて説明せよ。
- (iii) 水素発生反応の過電圧 η を大きくすると、電荷移動律速の領域をはずれ Butler-Volmer 式が成り立たなくなる。電流密度 i と過電圧 η との関係はどのような挙動となるか、理由とともに説明せよ。

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。)