

2024(R6)年度「無機化学Ⅱ-1」試験問題(yk)

実施日: 2024 年 11 月 19 日 (火) | 時限目: 標準試験時間: 60 分; 100 点満点。問 1~3 のすべてに

解答すること。問題文中の記号は授業に準じる。参考: $E_{1/2}^B = E^{0'} - (RT/nF) \ln (m_B/m_R) -$

$(qRT/nF) \ln C_L^* + (RT/nF) \ln K$; $E_{1/2} = E^{0'} - (RT/nF) \ln (m_O/m_R)$; $I = 708n(D_O)^{1/2}$

$= i_d/(m^{2/3}t^{1/6}C_O^*)$; $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V at } T = 298 \text{ K}$; $\ln x = 2.303 \log x$ 。

問題は裏面です。

問 1. 以下の Cd^{2+} と en(エチレンジアミン)の反応について、半波電位データから $E_{1/2}^B - E^0$ vs. $\ln C_L^*$ plot の回帰式を得た。(a) 生成錯体の組成比 q と (b) 安定度定数 β を求めなさい。また、(c) 0.080 mol L^{-1} の $E_{1/2}^B$ は何 V か。値を見積もりなさい。ただし、 25°C 、 $m_B \approx m_H$ として答えなさい。ここで、 Cd^{2+} の式量電位 E^0 は -0.643 V vs. SCE である。数値は近似的にそれぞれの値を数字 2 桁で示しなさい。

注 vs. SCE の値。 測定温度は $25-30^\circ\text{C}$	$C_{\text{en}}^*/\text{mol L}^{-1}$	$E_{1/2}^B/\text{V}$ 注
	0.010	-0.813
	0.030	-0.839
	0.050	-0.854
	0.080	設問(c)
	0.11	-0.874
	$0.0150, 0.15$	-0.881

回帰式: $E_{1/2}^B - E^0 \approx -0.025_7 \ln C_L^* - 0.28_7$ with $RT/F = 0.02569 \text{ V}$

問 2. 下表の拡散電流定数の値から、KCl 水溶液中の Cu(II) 、 Pb(II) 、 Cd(II) 、 Zn(II) のイオン種における拡散能力の大小関係を(推定し、)答えなさい[解答例: $\text{Cu(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Zn(II)}$]。また、その具体的な根拠(計算値を示すなど)を簡潔に述べなさい。

復極剤	Cu(II)	Pb(II)	Cd(II)	Zn(II)
拡散電流定数*	3.23	3.80	3.51	3.42

講義資料表 6-3 から抜粋: 0.1 mol/L KCl のデータ。* $\text{C} \cdot \text{cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{mg}^{2/3} \text{s}^{1/2})$ 単位

問 3. 以下の(1)~(4)の説明文中で、①~⑮に最適な語句や式を答えなさい。ここで、下の【 】欄より語句他を選択すること。ただし、同じ語句他の使用は一度限りとする。

- (1) ポーラログラフィーにおける電極近傍の物質移動は、①と②、対流の三要素で表される。②の効果は多量の③を試料水溶液に加えることで、また、対流効果は溶液を④しないことで、物質移動を実質①に限定できる。
- (2) 金属イオンのみを含む試料水溶液の半波電位は、⑤と⑥の比の項からなる。この電位は、一定の③系で、金属イオン特有の値になる。この特性により、⑦の⑧分析が可能となる。
- (3) 「非定常状態の物質移動」における拡散層の厚さは、正確には式⑨で表現される。一方、近似的な解析モデルからは式⑩と表現される。両式の係数の差は、拡散層前後の解析モデルにおける⑪勾配の違いに依存すると推測される。
- (4) 拡散電流は、⑫電流から⑬電流を差し引いた値である。通常、後二者の電流値は、⑭から直接得られる。一方、拡散電流は Ilkovič 式等の⑮的な導出で用いられる。

【語句や式】

泳動、温度、加圧、加温、拡散、拡散係数、攪拌(かくはん)、境界、限界、酸化波、参照、残余、式量電位、支持電解質、実験、弱電解質、重量、促進波、定常状態、定性、定量、滴下時間、濃度、配位子、標準電極電位(sep)、物質移動係数、松田、目的金属イオン、容量、流束、理論、Cottrell、 $\delta(t) = (\pi D_0 t)^{1/2}$ 、 $\delta(t) = 2(D_0 t)^{1/2}$ 、Fick、 $\log \{i/(i_l - i)\} = (nF/2.3RT)(E_{1/2} - E)$ 、Nernst。