

## 2024(R6)年度「無機化学 II-2」試験問題(yk)

実施日: 2025年1月21日(火)I時限目; 標準試験時間: 60分; 100点満点。問1~4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:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$  では  $\text{sep} = 0.7991 \text{ V vs. NHE}$ ;  $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$  では  $\text{sep} = 0.2224 \text{ V}$ ;  $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$  では  $\text{sep} = 1.3583 \text{ V}$ ;  $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V at } T = 298 \text{ K}$ ;  $\ln x = 2.303 \log x$ 。  
Sep はすべて 298 K での値。

問 1. 以下の  $\text{K}^+$ -SE を含む電池の表式について、設問(1)~(3)に答えよ。



相 I                      II                      III                      IV

- (1) この電池の起電力  $emf$  を内部電位  $\phi$  の差の和として表せ。
- (2) 相 I/II 界面の電位差は何 V か。電極反応式を示し、 $T = 298 \text{ K}$  での値を見積もりなさい。
- (3) 項  $\phi^{\text{IV}} - \phi^{\text{III}}$  が Nernst 応答しているとすれば、液間電位差の値は何 V と推定できるか。上の電池の起電力が、 $0.0557 \log [\text{KCl}]_t - 0.0138 \text{ (V 単位)}$  で表され、 $[\text{KCl}]_t = 4.11 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  の条件で求めよ。ただし、設問(2)の Nernst 式で計算した電極電位は、 $\phi^{\text{I}} - \phi^{\text{II}}$  に対応する。

問 2. 緩和反応:  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{P}$  について、以下の設問(4)~(7)に答えよ。ただし、P の生成方向の速度定数を  $k_1$ 、分解方向のそれを  $k_2$  とする。

- (4) 速度式  $-d\Delta x/dt$  を、速度定数と  $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 、 $[\text{P}]$  の関数として示せ。
- (5) 平衡状態からの濃度のズレ  $\Delta x$  が、 $\Delta x_0/e$  となるまでの時間を何というか、書け。
- (6) 実験値  $\tau$  を求める手法を、用いる解析式を番号で示し、簡潔に述べよ。
- (7)  $\tau$  から速度定数  $k_1$ 、 $k_2$  の実験値を求める手法を、用いる解析式を番号で示し、簡潔に述べよ。

問 3. 次の(A)~(D)の語句や関係等を簡潔に説明せよ。

- (A) 校正
- (B) 錯形成  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + \text{Br}^-$  の会合定数と安定度定数  $K_1$  の違い
- (C)  $\text{Zn}^{2+}$  における化学ポテンシャルと電気化学ポテンシャルとの関係
- (D) Grotthuss mechanism

問 4. 反応:  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{P}$  について、擬一次条件で解析を行った。以下の設問(8)~(10)に答えよ。ただし、速度定数の記号は問 2 と同じとして考えよ。

- (8) 擬一次条件  $[\text{B}]_0 \gg [\text{A}]_0$  下で、速度式  $d[\text{P}]/dt$  を速度定数と  $[\text{A}]_0$ 、 $[\text{B}]_0$ 、 $[\text{P}]$  の関数として示せ。
- (9) 設問(8)で用いた物質収支式を二つ示せ。
- (10)  $[\text{B}]_0$  を変え、実験で得られる速度定数  $k_{\text{obs}}$  の決定法を、用いる解析式を番号で示し、簡潔に述べよ。

【問題中での選択用の式他】

- ①  $-d[A]/dt = k[A]^m[B]^n$     ②  $d\Delta x/dt = -\Delta x/\tau$   
 ③  $E = \text{constant}' + (2.303RT/F)\text{pH}$   
 ④  $\text{emf} \approx \Delta\phi_{Y/M}^0 + \Delta\phi_{Y_2MY/X}^0 + (RT/2F)\ln K_m + (RT/2F)\ln^*[M]_t + (RT/2F)\ln\{1 + 4K_s^*[M]_t^2\}$   
 ⑤ 擬一次条件では、 $[P] = [1 - \exp(-k_{\text{obs}}t)][P]_{\infty}$  ( $\because s = 1/[P]_{\infty}$ )  
 ⑥  $I = 708n(D_0)^{1/2} = i_d/(m^{2/3}t^{1/6}C_0^*)$     ⑦  $\ln(1 - [P]/[P]_{\infty}) = -(k_1[B]_0 + k_2)t = -k_{\text{obs}}t$   
 ⑧  $K = k_1/k_2$     ⑨  $k_f = k_{\text{H}_2\text{O}}K_{\text{OS}}$   
 ⑩  $k_{\text{obs}} = k_3K$     ⑪  $K_{\text{OS}} = [\text{M}(\text{OH}_2)_6^{2+} \cdots \text{L}^-]/[\text{M}(\text{OH}_2)_6^{2+}][\text{L}^-]$   
 ⑫  $\text{ML}_6^q + e^-(\text{aq}) \rightarrow \text{ML}_6^{q-1}$     ⑬  $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+} + \text{L}^- \rightarrow [\text{M}(\text{OH}_2)_5\text{L}]^+ + \text{H}_2\text{O}$   
 ⑭  $\text{O} + ne^- \rightleftharpoons \text{R}$  に対して  $E = E^0 - (RT/nF)\ln([R]/[O])$     ⑮  $\Delta x = \Delta x_0 \exp(-t/\tau)$   
 ⑯  $\bar{\mu}_{\text{M}^{2+}} = \mu_{\text{M}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{M}^{2+}} + 2F\phi$     ⑰  $\bar{\mu}_{\text{M}} + \bar{\mu}_{\text{Y}} = \bar{\mu}_{\text{MY}}$   
 ⑱  $\tau^{-1} = k_1([A] + [B]) + k_2$     ⑲  $(\partial \ln K / \partial T)_P = -\Delta H/RT$