

専門科目（午後）

23 大修

時間 13:30 ~ 16:00

物質電子化学専攻

物質科学創造専攻（化学系）

材料物理科学専攻（化学系）

「解答始め」の合図があるまでこの問題冊子を開いてはいけません。

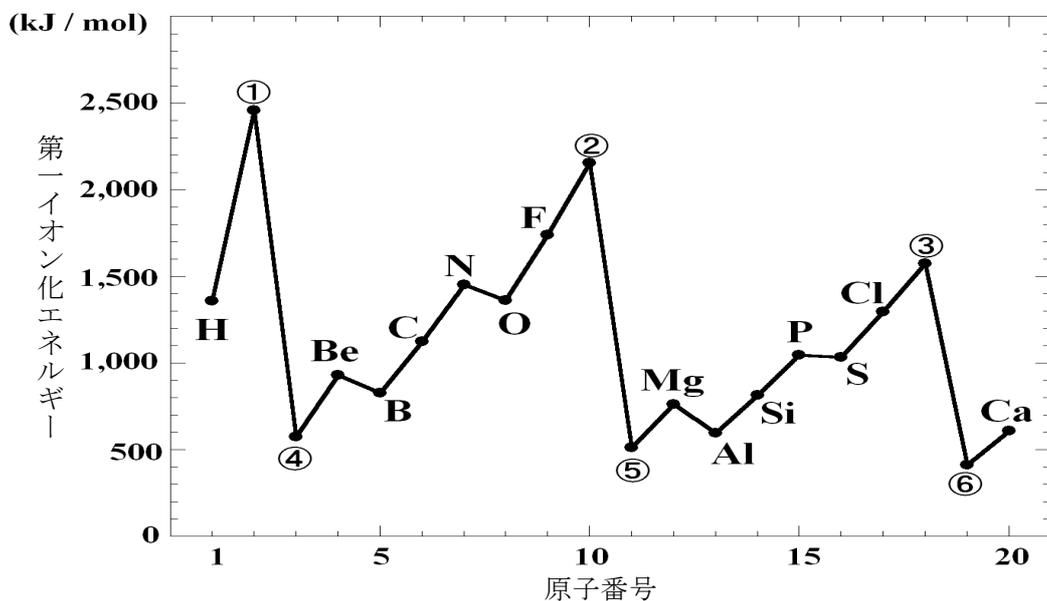
注意事項

1. 次の9題の中から5題選んで解答せよ。解答する問題は5題をこえてはならない。5題をこえて解答した場合は、全て無効となる場合があるので注意すること。
2. 解答は1題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。なお、解答用紙の最初の2行をあけ、3行目から記入すること。解答用紙の裏面を使用する場合は、表面と同じ高さから記入すること。
3. 解答用紙は1枚ごとに、問題番号および受験番号を必ず記入せよ。
4. 空欄を埋める形式の問題に解答する場合には、解答用紙に欄の番号または記号とそれぞれに対応する解答をともに記入せよ。

1. 次の問い[1]～[3]に答えよ。

[1] 下図は原子の気体状態における第一イオン化エネルギーを、周期律表の原子番号の順に1番目から20番目まで示したものである。以下の問い(1)～(5)に答えよ。

- (1) 第一イオン化エネルギーの極大点を示す元素①、②および③は一つのグループをなす。そのグループは何とよばれるか。
- (2) ④、⑤および⑥のそれぞれの元素を元素記号で示せ。
- (3) ④、⑤および⑥の順に第一イオン化エネルギーが減少する。その理由を100字程度で説明せよ。
- (4) 酸素原子(O)の電子配置は $1s^2 2s^2 2p^4$ で表される。Na⁺の電子配置を示せ。また、Na⁺と同じ電子配置を有する化学種を2つ示せ。
- (5) ベリリウム(Be)よりホウ素(B)の方が第一イオン化エネルギーが小さい。その理由を100字程度で説明せよ。



(問題1は次のページに続く)

- [2] 以下の (A) および (B) にそれぞれ適切な語句を入れよ。また、(①) ~ (④) について、それぞれの括弧の中から適切な語句を選べ。

中性原子が電子 1 個と結合して陰イオンになるときに放出されるエネルギーを (A) といい、(A) が大きい原子ほど陰イオンになりやすい。また、周期律表の同一周期の中では (A) は原子番号が大きくなると (① : 大きく、小さく) なる。結合している原子が結合電子を引きつける傾向の大小を示す尺度を (B) という。(B) は周期律表の同じ族の中では原子番号が大きくなると (② : 大きく、小さく) なる。(B) を用いることによって、ある結合がイオン結合性か共有結合性かを予想できる。(B) が著しく異なる 2 つの元素は (③ : イオン結合、共有結合) を形成し、(B) がほとんど等しい 2 つの元素は (④ : イオン結合、共有結合) を形成する傾向にある。

- [3] 下記の (1) ~ (4) に、分光法の名称とそれに関連する語句が列挙されている。それら全ての語句を用いて、それぞれの分光法について 200 字程度で簡潔に説明せよ。

- (1) 核磁気共鳴分光法 : 核スピン、化学シフト、 ^1H
- (2) 赤外分光法 : 回転、振動、伸縮、 CO_2
- (3) 紫外可視分光法 : 電子遷移、 $\pi-\pi^*$ 、 $n-\pi^*$ 、カルボニル基
- (4) X線光電子分光法 : 光電効果、イオン化エネルギー、金属表面

2. 物質の状態図（相図）に関して、以下の問い[1]～[4]に答えよ。

- [1] 図1に一般的な物質の圧力(P)—温度(T) 状態図（相図）を示す。文中の空欄
 (ア) ～ (オ) を埋めよ。

物質は、温度・圧力などの環境条件の変化により、固体、液体、気体の三つの状態の間を移り変わる。横軸を温度、縦軸を圧力にとって気体、液体、固体の変化を表すと、図1のようになる。A点は、気体、液体、固体が共存する状態であり、
 (ア) と呼ぶ。曲線 OA を (イ) 曲線といい、固体と気体の平衡を示す。曲線 AB で表される曲線を (ウ) 曲線といい、液体と気体の平衡を示す。この
 (ウ) 曲線は高温高压側で B 点において消失する。この点 B を (エ) といい、液体と気体の区別がつかなくなる状態である。曲線 AC で表される曲線を (オ) 曲線といい、固体と液体の平衡を示す。

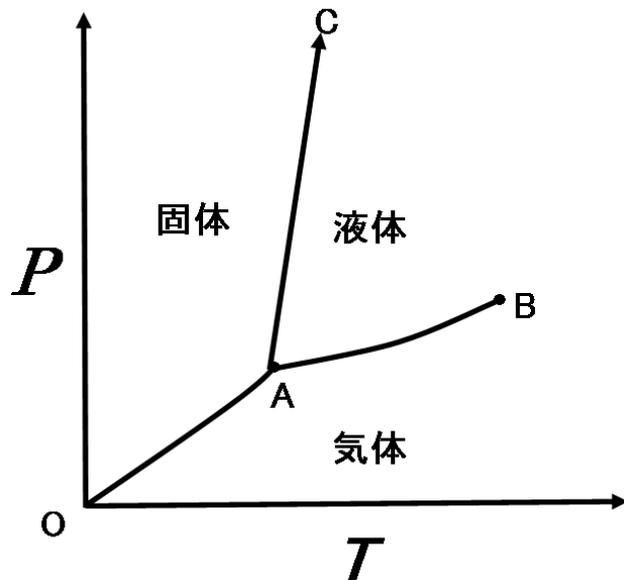


図1 物質の一般的な状態図

- [2] 固体と液体の境界線である AC の傾き dP/dT は、ほとんどの物質において正の値を持つことが知られているが、例外的に負の傾きを持つ物質に水が挙げられる。水の dP/dT が負の値を持つ理由を固体構造の観点から述べよ。
- [3] 一般に分子量の増加とともに B 点の温度と圧力が上昇することが知られている。分子量 44 の二酸化炭素の場合は温度 304.1 K、圧力 7.38 MPa であるのに対し、分子量 18 の水の場合は温度 647.3 K、圧力 22.1 MPa であり、水はこの一般則に従わない。この理由を述べよ。

(問題2は次のページに続く)

- [4] 気体と液体の境界にある曲線 AB に関するクラペイロンの式を誘導する。
 次の (カ) ~ (シ) に適切な数式を答えよ。

図 2 において気体と液体の共存曲線である AB 上の点 M と N を考える。状態 M は共存曲線上の圧力 P_M 、温度 T_M にあり、気相側は m 相、液相側は m' 相とする。また、状態 N は圧力 P_N 、温度 T_N にあり、気相側は n 相、液相側は n' 相とする。圧力差 $P_N - P_M (=dP)$ および温度差 $T_N - T_M (=dT)$ は十分小さいとする。この時、曲線の傾きは dP/dT で与えられる。

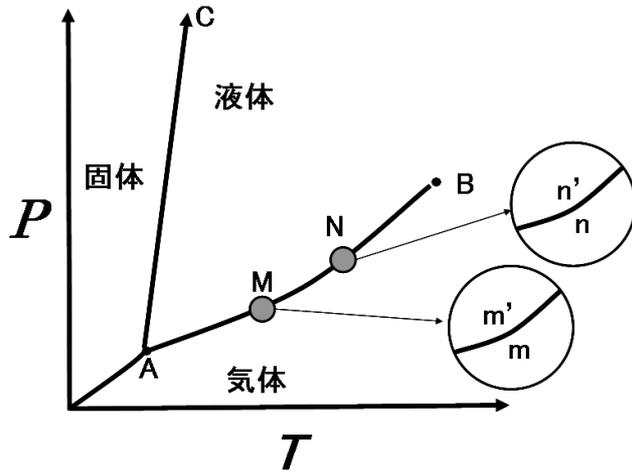


図 2 図 1 の曲線 AB を拡大した状態図

m 相と m' 相は平衡であることにより、化学ポテンシャル μ_m 、 $\mu_{m'}$ の関係は

$$\mu_m = \text{(カ)} \quad \text{①}$$

となる。同様に、n 相、n' 相における化学ポテンシャル μ_n 、 $\mu_{n'}$ は

$$\mu_n = \text{(キ)} \quad \text{②}$$

が成り立つ。従って

$$\mu_m - \mu_n = \text{(ク)} \quad \text{③}$$

となる。次に S と S' をそれぞれ気相と液相のモルエントロピーであるとし、 v と v' をそれぞれ気相と液相のモル体積とするとギブス・デュエムの関係式 $d\mu = -SdT + vdP$ より

(問題 2 は次のページに続く)

$$\mu_m - \mu_n = \boxed{\text{(ケ)}} \quad \text{④}$$

および

$$\mu_{m'} - \mu_{n'} = \boxed{\text{(コ)}} \quad \text{⑤}$$

となる。④、⑤を③に代入して、

$$dP/dT = \boxed{\text{(サ)}} \quad \text{⑥}$$

を得る。

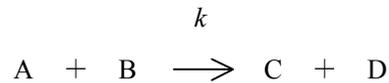
$\Delta S (= S - S')$ および $\Delta v (= v - v')$ をそれぞれ相転移に伴うモルエン
トロピーおよびモル体積の差とすると、潜熱 l は $l = T\Delta S$ であり、従って
潜熱を用いて表すと、

$$dP/dT = \boxed{\text{(シ)}} \quad \text{⑦}$$

が導かれる。これがクラペイロンの式である。

3. 以下の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 次の2次反応について以下の問い(1)、(2)に答えよ。



ただし、 k はこの2次反応の速度定数である。

(1) 次の文章で空欄〔ア〕～〔オ〕中に適切な式を記入せよ。

Aの濃度変化 $(-d[A]/dt)$ は時間 t におけるAとBそれぞれの濃度 $[A]$ 、 $[B]$ および速度定数 k を用いると

$$-d[A]/dt = k \text{〔ア〕} \quad \text{①}$$

と表すことができる。ここで、AとBの初濃度が同じ場合には、①式は

$$-d[A]/dt = k(\text{〔イ〕})^2 \quad \text{②}$$

となり、②式の両辺を積分すると

$$kt = \text{〔ウ〕} + \text{積分定数} \quad \text{③}$$

が得られる。

Aの初濃度を $[A]_0$ とすると、③式より

$$\text{積分定数} = \text{〔エ〕} \quad \text{④}$$

が得られる。これを③式に代入すると

$$kt = \text{〔オ〕} \quad \text{⑤}$$

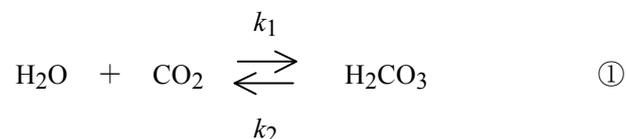
となり、速度定数 k がAの初濃度 $[A]_0$ および時間 t におけるAの濃度 $[A]$ によって表される。

(2) AとBの初濃度がともに 0.20 mol dm^{-3} のとき、初濃度の30%が反応するのに20分を要した。このときの速度定数を求めよ。

また、初濃度がともに $0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき40%が反応するのに要する時間を求めよ。

(問題3は次のページに続く)

- [2] 二酸化炭素が中性に近い水に溶解した後の、水中における反応は、次の反応式によって示される。正反応および逆反応の速度定数を、それぞれ k_1 、 k_2 とする。以下の問い(1)、(2)に答えよ。



- (1) 以下の文章中の空欄(a)～(c)に当てはまる式を導け。

①の反応において、二酸化炭素の初濃度を $[\text{CO}_2]_0$ とし、右辺の初濃度は 0 とする。ある時刻 t における H_2CO_3 の濃度を x とすると、二酸化炭素の減少速度は、次式となる。

$$-d([\text{CO}_2]_0 - x)/dt = dx/dt = k_1[\text{H}_2\text{O}]([\text{CO}_2]_0 - x) - \boxed{\text{(a)}} \quad \text{②}$$

ただし、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は水の濃度を表し、反応を通じて一定とみなせるので、 $k_1[\text{H}_2\text{O}] = k_1'$ とする。この時、平衡時の H_2CO_3 の濃度を x_∞ とすると、平衡の条件により、

$$x_\infty = \boxed{\text{(b)}} \quad \text{③}$$

を得る。③式の関係により、②式は次式のように書き表される。

$$dx/dt = \boxed{\text{(c)}} \times (x_\infty - x) \quad \text{④}$$

以上の関係により、④式を積分すると、次式となる。

$$\ln [x_\infty / (x_\infty - x)] = \boxed{\text{(c)}} \times t \quad \text{⑤}$$

(問題 3 は次のページに続く)

(2) ⑤式を用いて、二酸化炭素の濃度が、 H_2CO_3 の平衡時の濃度の 2 分の 1 だけ減少する反応時間を求める。この反応時間について、以下の問い(i)、(ii)に答えよ。

(i) このような反応時間は、一般に何と呼ばれるか答えよ。

(ii) pH 8 の水に対する二酸化炭素の反応時間を求めよ。ただし、pH 8 における反応速度定数の値は、 $k_1' = 0.030 \text{ s}^{-1}$ および $k_2 = 0.0080 \text{ s}^{-1}$ である。解答は有効数字 2 桁で答えよ。必要であれば、 $\ln 2 = 0.69$ を用いよ。

4. 以下の問い[1]、[2]に答えよ。

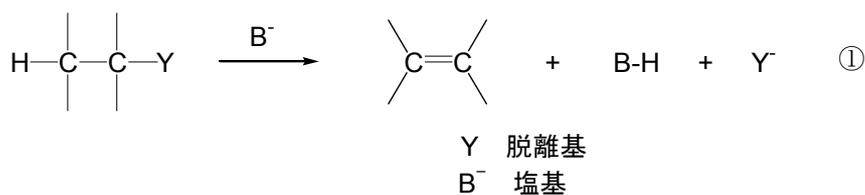
[1] 炭素数5の直鎖状炭化水素 **A** には、種々の不飽和結合を含む構造異性体がある。
以下の問いに答えよ。

- (1) **A** の元素分析は、C 88.2%、H 11.8%であった。分子式を記せ。
- (2) **A** の構造異性体のうち三重結合を含むものの構造式をすべて記せ。また、他の構造異性体と区別するための分光学的方法を一つあげ、区別できる理由を記せ。
- (3) **A** の構造異性体のうち幾何異性体の関係にあるものの構造式を立体化学がわかるように記せ。
- (4) **A** のある構造異性体は、ヒドロホウ素化とそれに続く過酸化水素による酸化分解によってアルデヒドを与える。この構造異性体を原料に用いて、 Hg^{2+} を触媒とする水和反応を行った場合の生成物の構造式を記せ。
- (5) **A** の構造異性体のうち鏡像関係にあるものの構造式を立体化学がわかるように記せ。また、この構造異性体の不飽和結合を形成する炭素の混成軌道を記せ。
- (6) **A** の構造異性体には、オゾン分解によって2当量のホルムアルデヒドともう一種類のカルボニル化合物を生成するものがある。そのカルボニル化合物の構造式を記せ。

(問題 4 は次のページに続く)

[2] 次の文章の空欄(a)～(h)に入る適切な言葉を下の語群から選択せよ。

1 個の分子から 2 個の原子が、他の原子によって置換されることなく除去される反応は脱離反応と呼ばれる。同じ原子からの 2 個の原子の脱離反応を **(a)**、分子内の隣接した 2 個の原子からの脱離反応を **(b)** と呼ぶ。**(b)** には機構上 3 種類の経路が考えられる。

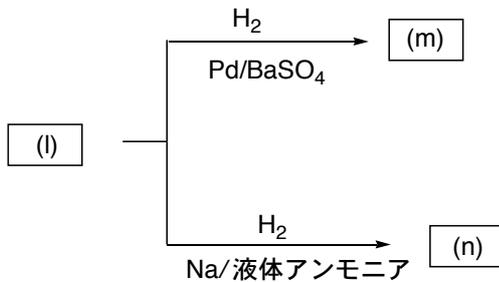
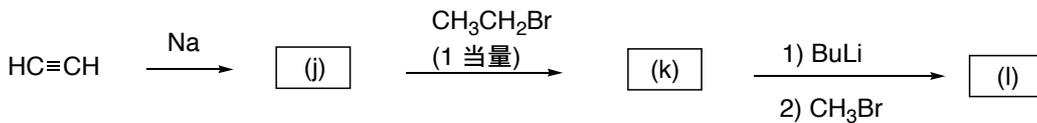
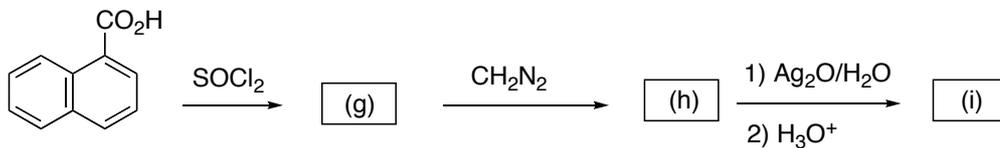
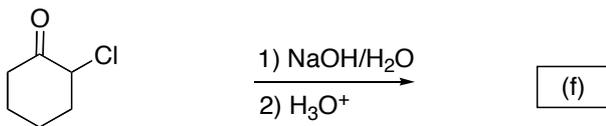
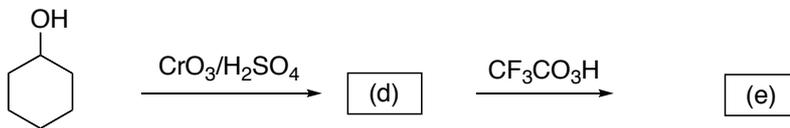
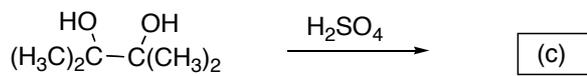
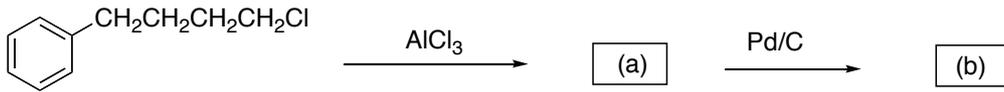


①式に示す脱離反応の機構としては、C-Y 結合の切断が一段階目に起こり、**(c)** 中間体が生成した後に C-H 結合の切断が二段階目に起こる **(d)**、C-H 結合の切断が一段階目に起こり、**(e)** 中間体が生成した後に C-Y 結合の切断が二段階目に起こる **(f)**、および C-H 結合と C-Y 結合の切断が協奏的に起こる **(g)** がある。**(d)** で進行する脱離反応は、**(h)** で進行する置換反応と同じ反応速度式で記述できる。

語群：E1 機構、E2 機構、E1cB 機構、S_N1 機構、S_N2 機構、S_N1cB 機構、カルボアニオン、ラジカル、カルボカチオン、カルベン、1,1-脱離反応、1,2-脱離反応、1,4-脱離反応

5. 以下の問い[1]、[2]に答えよ

[1] 次の反応の空欄に入る(a)～(n)の化合物の構造式を示せ。(m)および(n)は主として生成する幾何異性体の構造式を配置が分かるように書け。



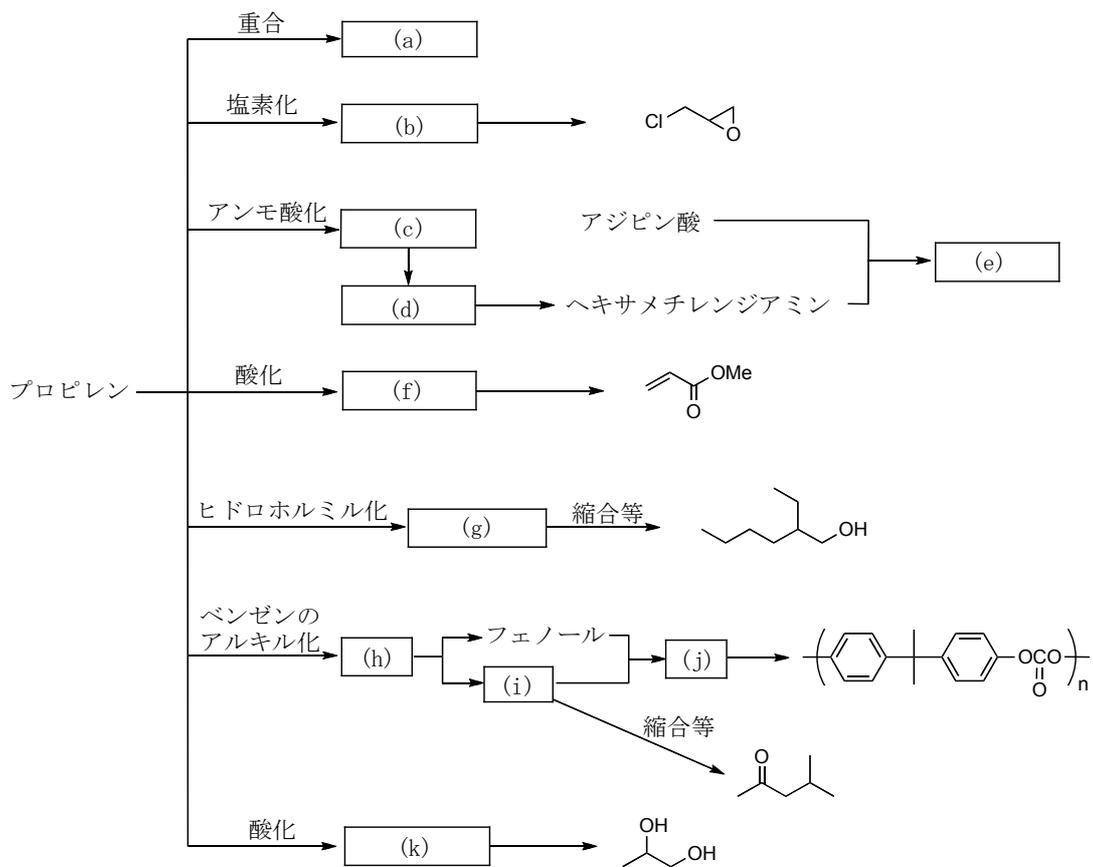
(問題 5 は次のページに続く)

[2] 次の語句(a)～(f)から3つ選び、必要に応じて化学反応式や構造式を用いて簡潔に説明せよ。

- (a) ラセミ体
- (b) ジアステレオマー
- (c) 互変異性体
- (d) イオン交換樹脂
- (e) 開環メタセシス重合
- (f) 生分解性高分子

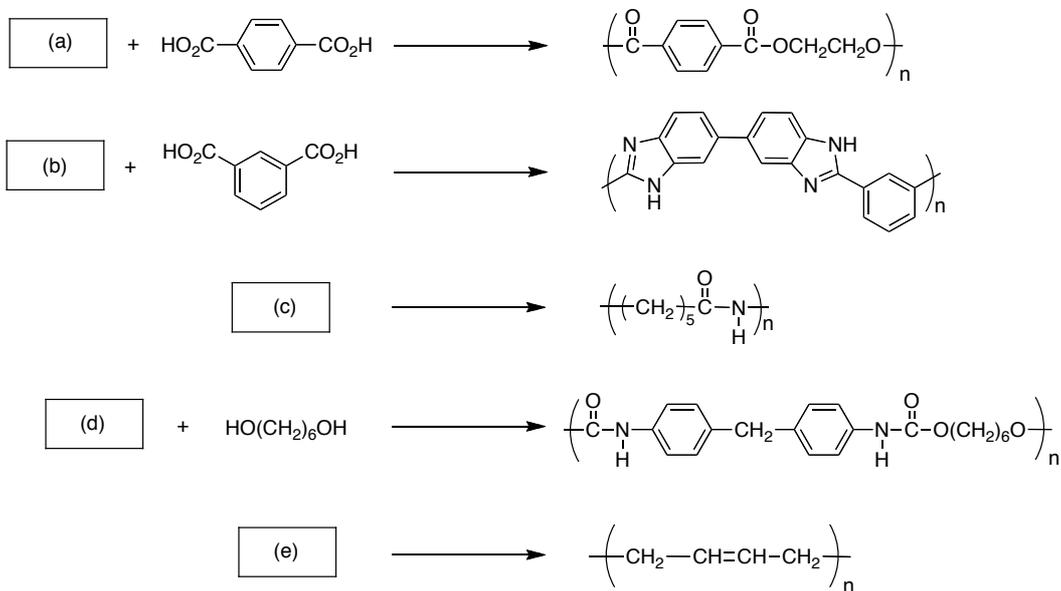
6. 次の問い[1]～[3]に答えよ。

[1] 石油化学工業におけるプロピレンを原料とする中間製品および最終製品について、製造体系の一部を以下のスキームに示した。(a)～(k)に化合物名もしくは慣用名を記せ。なお、(a)～(k)には、1つ以上の化合物名が該当する場合があるが、いずれを答えても正解とする。



(問題 6 は次のページに続く)

[2] 以下の高分子を合成するのに必要なモノマー(a)～(e)の構造式を示せ。



[3] 以下の(1)～(5)から3つを選び、それぞれの現象が起こる理由を簡潔に説明せよ。
必要に応じて化学式、図などを用いてもよい。

- (1) α -メチルスチレンのラジカル重合を低温で行うと高分子を得ることができるが、例えば 100 °C といった高温の条件で行うと高分子を効率よく得ることができない。
- (2) 3-メチル-1-ブテンのカチオン重合では、単純なビニル付加体から予想される構造とは異なった高分子が得られる。



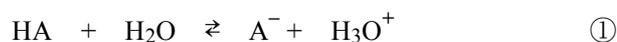
(問題 6 は次のページに続く)

- (3) エチレンを高温、高圧でラジカル重合すると、分岐構造を多く含む高分子が生成する。
- (4) エチレンオキシドのカチオン重合では、1,4-ジオキサンが副生成物として得られる。
- (5) スチレンのアニオン重合を溶媒としてテトラヒドロフランを用いて行くと、ベンゼンを溶媒とする場合よりも生長速度定数が 100 倍以上大きくなる。

7. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 酸塩基反応に関する以下の問い(1)～(6)に答えよ。

- (1) ブレンステッド酸およびブレンステッド塩基の定義を50字以内で記せ。
- (2) ルイス酸およびルイス塩基の定義を50字以内で記せ。
- (3) NH_3 と BF_3 の反応において、どちらがルイス酸となるか記せ。また、その理由を30字以内で記せ。
- (4) 一塩基酸 HA の希薄水溶液における化学平衡を以下に示す。



この反応の酸解離定数 K_a を、HA、 A^- 、 H_3O^+ の濃度 $[\text{HA}]$ 、 $[\text{A}^-]$ 、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ を用いて表せ。

- (5) 一塩基酸 HA の希薄水溶液において、溶液の pH と一塩基酸の総濃度 C_{HA} との関係を求める。ここで、一塩基酸の総濃度 C_{HA} は式②で表される。

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad \text{②}$$

また、水は自己解離しており、自己プロトン解離定数 K_w は式③で定義される。

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad \text{③}$$

以下の問い(i)、(ii)に答えよ。

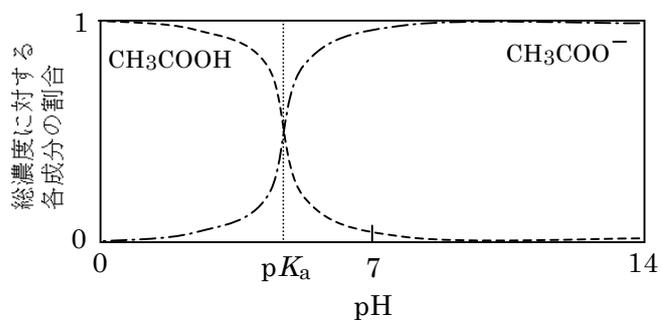
- (i) 電気的中性の原理より、各イオン濃度 の関係を表せ。
- (ii) 一塩基酸の総濃度 C_{HA} を K_a 、 K_w 、pH を用いて表せ。導出の過程も記せ。

(問題7は次のページに続く)

- (6) 三塩基酸であるリン酸 H_3PO_4 は 3 つの酸解離定数(それぞれ $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.12$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.21$ 、 $\text{p}K_{\text{a}3} = 12.68$)をもち、溶液の pH に応じて H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} に解離する。下図の例にならって、縦軸をリン酸総濃度 $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ に対する H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} の各濃度の割合、横軸を溶液の pH とするグラフを描け(グラフ中に $\text{p}K_{\text{a}1}$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 、 $\text{p}K_{\text{a}3}$ の位置を明示すること)。
 なお、 $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ は式④で表される。

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] \quad \text{④}$$

(例) 酢酸の場合



(問題 7 は次のページに続く)

[2] 固体結晶について、以下の問い(1)～(6)に答えよ。ただし、イオン半径は Na^+ 0.102 nm、 Al^{3+} 0.054 nm、 Cs^+ 0.167 nm、 O^{2-} 0.140 nm、 Cl^- 0.181 nm とする。

固体結晶のうち、イオン結晶は一般に、イオン半径の小さい陽イオン A と大きい陰イオン B で構成されており、できるだけ緻密に詰まることによって全体としてもっとも安定な状態をとろうとする。陽イオン A の周囲の B の数 (配位数) と B の位置はイオン半径比 r_A/r_B によって決まる。その関係を次に示す。

イオン半径比 r_A/r_B	A の配位数	A の周囲で B のつくる構造
0.225～0.414	4	正四面体
0.414～0.732	6	正八面体
0.732～1.000	8	立方体

- (1) r_A/r_B が 0.732 以上になると 8 配位構造をとりやすくなることを、図と数式を用いて導け。
- (2) NaCl ならびに CsCl の結晶中で、陽イオンの周囲で塩化物イオンのつくる構造を r_A/r_B の値から予測せよ。
- (3) NaCl 結晶の単位格子を図示せよ。塩化物イオンは白い球、ナトリウムイオンは黒い球で表せ。
- (4) 波長 0.154 nm の X 線を用いた NaCl 結晶の回折測定において、200 反射が $\theta = 15.84^\circ$ に現れた。この反射の位置から単位格子の一边の長さ a (nm) を有効数字 3 桁で答えよ。ただし、 $\sin 15.84^\circ = 0.273$ である。
- (5) アルミニウムの酸化物におけるアルミニウムイオンの周りの酸素の数 (配位数) を r_A/r_B の値から予測せよ。
- (6) アルミニウムの酸化物には (5) で行った予測に従わない構造が存在する。その理由を示せ。

8. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 硫酸銅五水和物 25 mg を天秤にのせ、空气中で加熱したところ、試料の重量が図1のように変化した。以下の問い(1)~(4)に答えよ。ただし、原子量は Cu = 64、S = 32、O = 16、H = 1 とせよ。

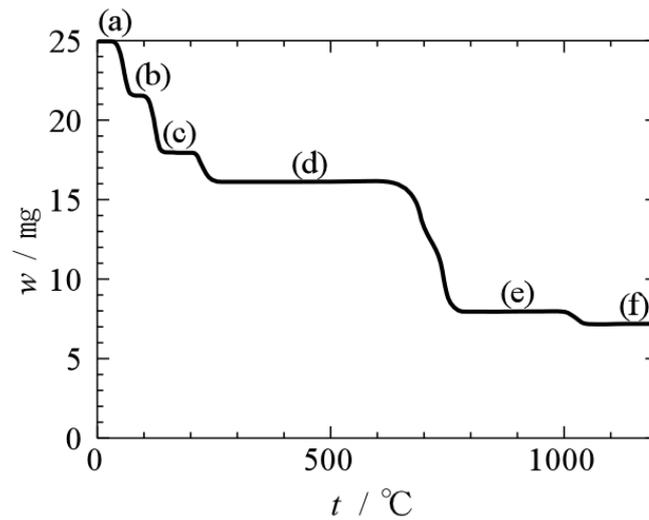


図1

- (1) (a)の状態から(d)の状態までは、結晶水の脱離によるものである。下記の状態変化に対応する化学反応式を書け。
- (i) (a) から (b)
 - (ii) (b) から (c)
 - (iii) (c) から (d)
- (2) (d)の状態から(f)の状態までの下記の状態変化に対応する化学反応式を書け。
- (i) (d) から (e)
 - (ii) (e) から (f)
- (3) (a)、(d)、(e)、(f)の各状態での結晶の色を示せ。
- (4) 硫酸銅五水和物のように遷移金属イオンを含む化合物には色を持つ化合物が多い。この理由を50字以内で説明せよ。

(問題8は次のページに続く)

[2] 5つの3d軌道を図2に示す。

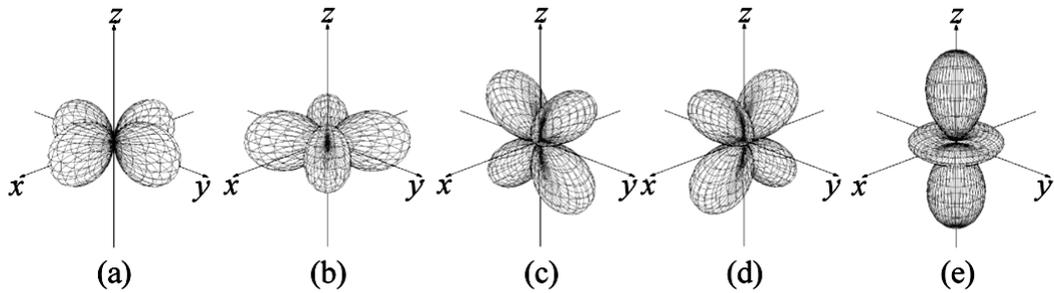


図2

x 、 y 、 z の各軸上に6個の配位子が中心イオンから等しい距離に位置し、正八面体錯体を形成した場合、3d軌道のエネルギー準位は分裂する。d電子が1個の場合の分裂の様子を図3に示す。以下の問い(1)~(5)に答えよ。

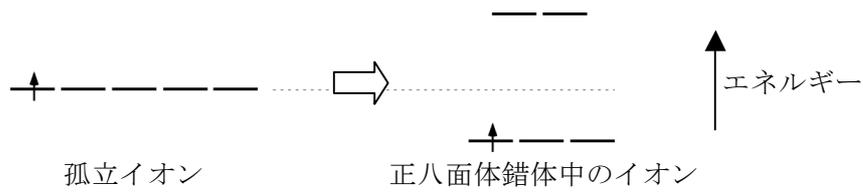


図3

- (1) 分裂したエネルギー準位のうち、エネルギーの高い二重縮重した軌道に含まれる3d軌道について、図2の(a)~(e)の中から該当するものをすべて選べ。
- (2) 中心イオンが Cu^{2+} の場合、中心イオンには3d電子はいくつあるか記せ。
- (3) 錯体の形状が正八面体構造から歪んで、 Cu^{2+} と z 軸方向の配位子との距離が長く、 Cu^{2+} と x および y 軸方向の配位子との距離が短くなった場合について、3d軌道のエネルギー準位の分裂の様子と電子の占有状態を図3にならって図示せよ。
- (4) Cu^{2+} の3d電子のエネルギー安定化のため、錯体の構造は正八面体から歪む。この効果を何とよいか記せ。
- (5) (4)のような効果で正八面体錯体の構造が歪む可能性のある遷移金属イオンのd電子数を答え、その理由を説明せよ。ただし、 Cu^{2+} の場合を除く。

9. 以下の問いに答えよ。

以下の文章[1]および[2]の中の(ア)～(コ)に適切な式、用語、数値を入れて文章を完成させよ。必要に応じて、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、絶対温度 $T = 298 \text{ K}$ (25 °C)、ファラデー定数 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ 、 $\ln 10 = 2.30$ を用いよ。

[1] 水溶液中における金属 M と金属イオン M^+ の酸化還元反応



を考える。反応①のネルンスト式は、標準電極電位を $E^0(M^+/M)$ 、反応に関わる化学種 i の活量を $a(i)$ で表すと、

$$E = \boxed{\hspace{2cm} \text{(ア)} \hspace{2cm}} \quad \text{②}$$

と書ける。

いま、特定のアニオン L^- を含む水溶液に金属 M を浸して陽極酸化すると、溶け出した M^+ は次式に従って L^- と難溶性の塩を形成して金属表面に析出するものとする。



この場合の正味の酸化還元反応式は、 M^+ の代わりに ML を用いて、



と表わされる。反応④のネルンスト式は、この反応の標準電極電位を $E^0(ML/M)$ とすると、

$$E = \boxed{\hspace{2cm} \text{(ウ)} \hspace{2cm}} \quad \text{⑤}$$

のように書ける。式⑤より、電位 E は $\boxed{\hspace{2cm} \text{(エ)} \hspace{2cm}}$ の活量に依存して変化することがわかる。

一方、溶解度積

$$K_{sp} = a(M^+) a(L^-) \quad \text{⑥}$$

を用いると、式②は、

$$E = \boxed{\hspace{2cm} \text{(オ)} \hspace{2cm}} \quad \text{⑦}$$

のように書き換えられるので、式⑤と式⑦を比較することにより、

(問題 9 は次のページに続く)

$$E^0(\text{ML}/\text{M}) - E^0(\text{M}^+/\text{M}) = \boxed{\hspace{2cm}} \quad (\text{カ}) \quad \text{⑧}$$

の関係が得られる。

いま、 M^+ を 1.0 mmol dm^{-3} 含む水溶液に、 L^- を 1.0 mol dm^{-3} 加えた場合の電位 E が -95 mV vs. SHE と実測された。 $E^0(\text{M}^+/\text{M}) = +0.20 \text{ V vs. SHE}$ であることが知られており、 M^+ および L^- の活量係数が 1 と近似できるとき、 K_{sp} は $\boxed{\hspace{2cm}}$ (キ) と算出される。

- [2] [1]において、金属 M が Ag 、アニオン L^- が Cl^- であるとき、電気化学測定において $\boxed{\hspace{2cm}}$ (ク) 電極として用いられている銀-塩化銀電極の反応となる。通常、この電極には KCl の飽和溶液が用いられるが、溶液中の Cl^- 濃度が高くなると、 Ag 表面に析出していた AgCl が錯イオン $\boxed{\hspace{2cm}}$ (ケ) を形成して再び溶解する。これを防ぐために、 KCl 溶液にもあらかじめ少量の AgCl が添加されている。このように、一旦難溶性の塩を形成して析出した後、再び錯イオンを形成することにより溶解する現象は、 Al^{3+} イオンの水溶液に $\boxed{\hspace{2cm}}$ (コ) イオンを加えていく場合にも見られる。