

平成29年度先端技術科学教育部博士前期課程入学試験問題

専門科目（無機化学）

（一般入試）

（物質生命システム工学専攻 化学機能創生コース）

（注意事項）

1. 問題用紙および解答用紙は、係員の指示があるまで開かないこと。
2. 問題用紙、解答用紙は、この表紙を除いて問題用紙 6 枚（解答用紙を含む）である。
3. 解答は、解答用紙の指定された番号の解答欄に書くこと。指定された解答欄以外に書いたものは採点しない。
4. 解答開始後、解答用紙の所定欄に受験番号をはっきりと記入すること。
5. 配付した用紙はすべて回収する。

受験番号	第	番
------	---	---

無機化学 その1

第1問 燃料電池は、電解質とその電解質を挟む2つの電極から構成される。空気中の酸素ガスが一方の電極（酸素極）に供給され、もう一方の電極（燃料極）には燃料が供給される。固体酸化物型燃料電池では電解質として酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア（YSZ）がよく用いられる。以下の設問に答えよ。

(1) 電解質である YSZ 中を酸化物イオンが伝導する機構について説明せよ。

(2) この燃料電池において、酸素ガスが供給される酸素極、および水素ガスが供給される燃料極において起きる反応を、電子 (e^-) を含めた半反応式を用いて書け。

酸素極	
燃料極	

第2問 リチウムイオン2次電池では、正極にコバルト酸リチウムを、負極にグラファイトなどを用いる。両電極間での Li イオンのやり取りを担うため、電極間は支持電解質を溶解させた炭酸エチレンなどの電解液で満たされている。以下の設問に答えよ。

(1) 電極にコバルト酸リチウムとグラファイトが用いられる理由を、両者の構造的特徴から説明せよ。

(2) このリチウムイオン2次電池を充電する際は、正極のコバルト酸リチウムから負極のグラファイトへ Li イオンが移動する。移動する Li イオンの割合を x ($0 \leq x \leq 1$) とし、充電時に正極および負極で起きる反応を、電子 (e^-) を含めた半反応式を用いて書け。ただし、グラファイトは C_6 として表せ。

正極	
負極	

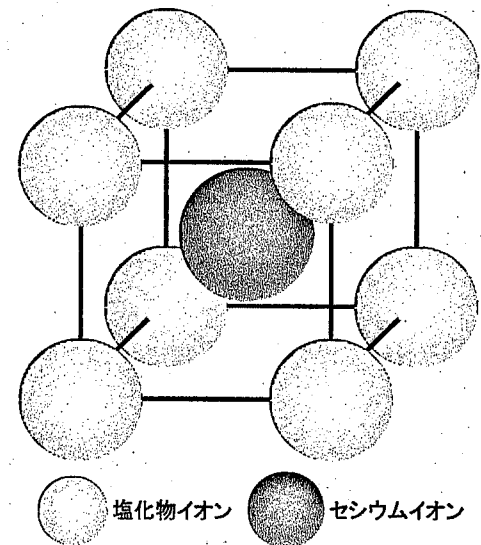
小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

無機化学 その2

第3問 塩化セシウム (CsCl) は、右図のようにセシウムイオンが8個の塩化物イオンに立方体配位された構造を有している。以下の設問に答えよ。

- (1) 塩化物イオンの配位数 (塩化物イオンに配位しているセシウムイオンの数) はいくらか。
- (2) CsCl 型構造における陽イオンの陰イオンに対する臨界面半径比を有効数字2桁で求めよ。
- (3) CsCl 型構造を有する粉末試料について、 $\text{CuK}\alpha$ 線 (波長: 1.542 \AA) を用いたX線回折測定を行ったところ、低角度側から2番目に観測された回折ピーク的位置が $2\theta = 30.62^\circ$ であった。これを用いて、この試料の格子定数 (\AA) を有効数字3桁で求めよ。



[第3問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

無機化学 その3

第4問 以下の設問に答えよ。

- (1) O_2 の分子軌道エネルギー準位図をかき、次に示す分子とイオンの結合次数を求めよ。
(a) O_2 , (b) O_2^+ , (c) O_2^- , (d) O_2^{2-}
- (2) 二元化合物において、それぞれの原子の電気陰性度と結合の種類の間には、どのような関係があるか説明せよ。
- (3) 酸素原子の方が窒素原子に比べて核電荷が大きいかかわらず、第一イオン化エネルギーは酸素原子の方が小さい。その理由を説明せよ。

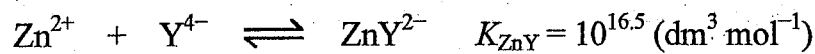
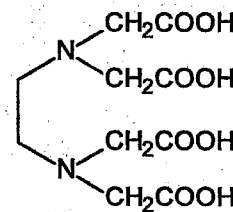
[第4問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	第 番
------	-----

無機化学 その4

第5問 キレート滴定で用いられるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA, H_4Y) の構造式を右に示す。また, Zn-EDTA 錯体の生成反応, 条件安定度定数を反応式, 図にそれぞれ示す。以下の設問に答えよ。



- (1) キレート滴定で EDTA が汎用される理由を, 平衡反応に関する2つの観点から述べよ。
- (2) Zn-EDTA 錯体の条件安定度定数 (K'_{ZnY}) は, 図のように $K_{ZnY} = 10^{16.5}$ よりも小さな値となる。酸性領域で条件安定度定数が小さくなる理由を述べよ。
- (3) およそ $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の Zn^{2+} を含む溶液を $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の EDTA 溶液で滴定した。定量的な反応として 99.9% を設定する。当量点で反応が定量的となるのに必要な条件安定度定数を計算により求めよ。
- (4) Zn の滴定で (3) の条件を満たす pH 範囲を図から読み取れ。
- (5) キレート滴定では, 滴定に際して pH 緩衝溶液を用いて pH を調整する必要がある。その理由を, 反応式を用いて述べよ。

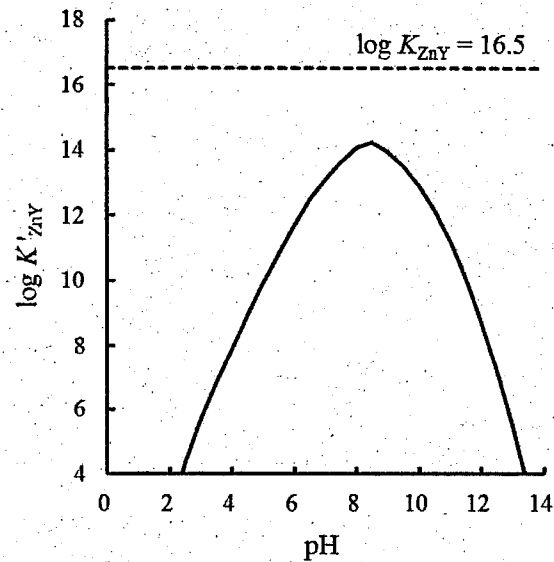


図 Zn-EDTA 錯体の条件安定度定数

[第5問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが, 紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

無機化学 その5

第6問 物質の分離と定量を目的とする高速液体クロマトグラフィー (HPLC) に関する以下の設問に答えよ。

- (1) HPLC による定性分析, 定量分析について, クロマトグラムを用いて説明せよ。
- (2) HPLC で利用される溶質-固定相間の相互作用の例を1つ挙げ, その内容を説明せよ。
- (3) 2つの分離対象成分 A, B を含む試料を HPLC で分析したところ, 右図のようなクロマトグラム (a) あるいは (b) が得られた。それぞれのクロマトグラムの良い点と悪い点を比較して述べよ。
- (4) HPLC において, 溶質の保持時間や溶質間の分離度を改善する方法を挙げよ。ただし, 分離カラムは同一のカラムを用いるものとする。

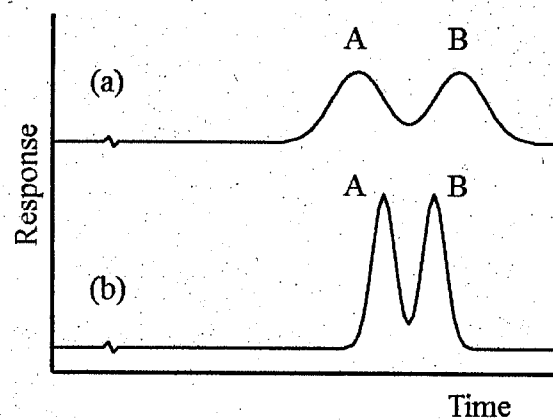


図 クロマトグラム

[第6問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが, 紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

無機化学 その6

第7問 以下の設問に答えよ。ただし、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、すべての反応温度 T は 298 K とする。また、標準電極電位は下記の値とし、計算の過程も示すこと。

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0.77 \text{ V (vs. NHE)} \quad E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = +1.51 \text{ V (vs. NHE)}$$

- (1) $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ で表される反応について、マンガン化合物および鉄イオンのそれぞれに関する半反応式を示せ。
- (2) (1)のそれぞれの半反応についてネルンストの式を示せ。
- (3) (1)の酸化還元反応の平衡定数 K を有効数字2桁で求めよ。

[第7問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---