


令和元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  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 Snは13℃以下の低温ではα型構造が安定である。α型は立方格子であり、右図に示すように面心立方格子に配列したSn原子の四面体位置の半分をSn原子が占有する構造を取っており、それらもまた面心立方格子に配列している。以下の設問に答えよ。ただし、Snの原子量を119、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

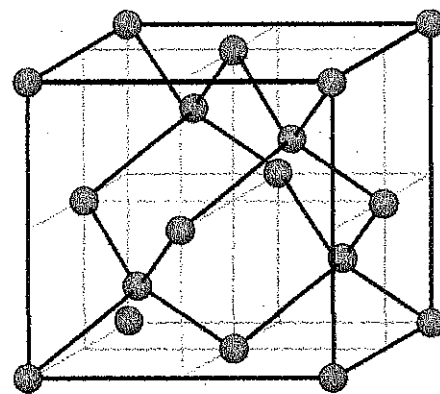


図. α型 Sn の構造

- (1) 立方格子の1辺の長さ(格子定数)は $a = 0.649 \text{ nm}$ である。α型 Sn の密度および Sn 原子間の結合距離を有効数字3桁で求めよ。ただし、密度は g/cm^3 単位で、結合距離は nm 単位で示せ。
- (2) Sn原子が球であると考えたとき、α型 Sn の充填率を有効数字3桁で求めよ。
- (3) Cu Kα線(波長 0.154 nm)を用いたα型 Sn の粉末X線回折図形において、ミラー指数111の回折ピークの回折角 2θ の値を有効数字3桁で求めよ。
- (4) α型 Sn の構造因子 $F(111)$ を求めよ。ただし、 $F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$ で表される。ここで、 f_j は原子座標 (x_j, y_j, z_j) に位置する j 番目の原子の原子散乱因子であるが、存在する原子は全て Sn なので $f_j = f_{\text{Sn}}$ とせよ。ただし、 i は虚数単位とする。

[第1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2

第2問 原子番号22番のチタンを含む化合物について、以下の設問に答えよ。

- (1) 3価のチタンイオンの電子配置を書け。ただし、原子番号18番のアルゴンの電子配置を[Ar]と略記せよ。
- (2) 正八面体錯体であるヘキサアクアチタン(III)イオンの化学式を示せ。
- (3) ヘキサアクアチタン(III)イオンの光吸収スペクトルを見ると、 $5.0 \times 10^2 \text{ nm}$ に吸収極大を示した。この事実から、このヘキサアクアチタン(III)イオンの配位子場分裂パラメーター Δ_o の大きさを波数単位 [cm^{-1}] で求めよ。
- (4) チタン酸バリウムを粉末原料から合成する際には、酸化チタンと酸化バリウムを用いるのではなく酸化チタンと炭酸バリウムを用いて高温で焼成する。その理由について簡潔に述べよ。
- (5) チタン酸バリウムはキュリー温度が $120 \text{ }^\circ\text{C}$ の強誘電性を示す固体として知られている。強誘電性とはどのような性質を指すのか説明せよ。
- (6) チタン酸バリウムの強誘電性とはどのような構造変化によりもたらされるのか、キュリー温度よりも低温側で見られる TiO_6 八面体を描き、その特徴、すなわち高温側での TiO_6 八面体との違いについて簡潔に述べよ。

[第2問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分を書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	第 番
------	-----

無機化学 その3

第3問 一塩基酸の弱酸である酢酸 (CH_3COOH , AcOH と略記) を採取し, 水に溶解して $C_{\text{AcOH}} = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の溶液とした。酢酸の酸解離反応と酸解離定数 (K_a) は以下で与えられる。酢酸, 水以外の反応は考慮しなくてよい。以下の設問に答えよ。活量係数は全て1とする。



- (1) 一塩基酸の定義を説明せよ。また, 多塩基酸について例を挙げて説明せよ。
- (2) 水中における電荷収支式と AcOH に関する物質収支式を示せ。この時点では, 可能性のある化学種を無視しないこと。
- (3) ある物質が十分少量である条件を用い, 酸解離定数の式, 物質収支式, 電荷収支式から水素イオン濃度 ($[\text{H}^+]$) だけを未知数とする二次方程式を導出せよ。
- (4) この溶液の水素イオン濃度を求め, 酢酸の解離度を計算せよ。有効数字2桁で求めよ。
- (5) 酢酸のような弱酸を用いて, pH 緩衝液を調製する方法を説明せよ。

[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4

第4問 鉄に関するプルベ図 (pH-電位曲線) は右図で示される。また、破線は水の酸化反応, 還元反応を示す。以下の設問に答えよ。なお, 下付きの(s)は固体であることを示す。また, 溶存化学種の活量係数は全て1とする。

- (1) 鉄の各化学種間の平衡反応 (a) ~ (g) について, 対応する化学反応式を書け。
- (2) 上記平衡反応 (a), (e), (g) について, 対応するネルンスト式を書け。なお, 各反応における標準電極電位をそれぞれ E_a° , E_e° , E_g° とする。
- (3) 湖沼水や地下水の環境水を考える。環境水が酸素飽和, あるいは酸欠で還元状態にある場合, 図を参照してそれぞれの鉄の溶存状態を答えよ。ただし, 環境水の pH を 6.0 とする。

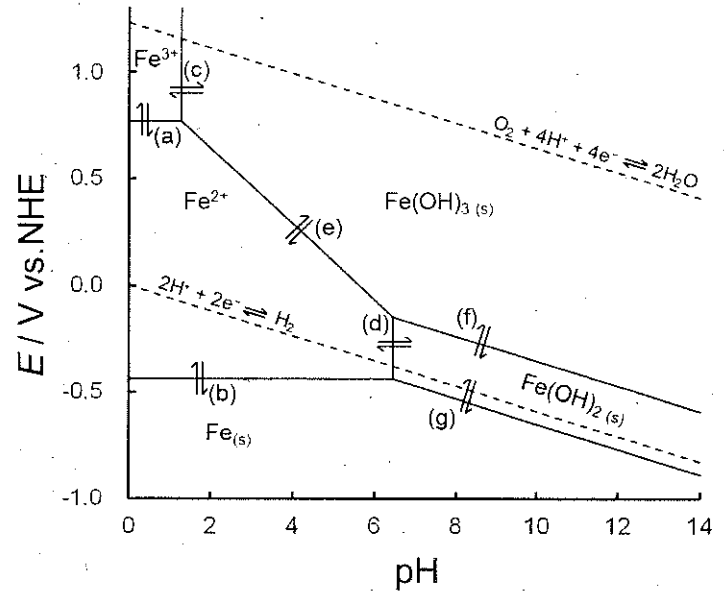


図. 鉄に関するプルベ図

[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
----	---