

平成31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 5 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 以下の設問に答えよ。

- (1) 原子価殻電子対反発則を説明せよ。
- (2) 基底状態における原子の電子配置を決める3つの原理・規則について説明せよ。
- (3) リンはケイ素に比べて核電荷が大きいにもかかわらず、電子親和力はケイ素より小さい。その理由を説明せよ。

[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 金属酸化物 MO (M : Ca, Ti, V, Mn) は塩化ナトリウム型構造を有する。下表に示す格子エンタルピー $\Delta_L H$ の変化について、以下の設問に答えよ。

MO	${}_{20}\text{CaO}$	${}_{22}\text{TiO}$	${}_{23}\text{VO}$	${}_{25}\text{MnO}$
$\Delta_L H$ (kJ mol ⁻¹)	3460	3878	3913	3810

- (1) 結晶構造が同じであれば、ボルン・マイヤーの式から $\Delta_L H$ は、陽イオンの電荷 Z_M 、酸化物イオンの電荷 Z_O とその両者の結合距離 d を用いて

$$\Delta_L H \propto \frac{|Z_M Z_O|}{d}$$

と表すことができる。MO の $\Delta_L H$ は陽イオン半径に対してどのように変化するか説明せよ。

- (2) M の原子番号の増加に伴い、 $\Delta_L H$ は増加する傾向が見られる。その理由を陽イオン半径の変化と関連づけて説明せよ。
- (3) MO における M の 5 つの 3d 軌道は、2 つの異なったエネルギーを持つ軌道 t_{2g} と e_g に分かれる。
 ① CaO, ② VO, および ③ MnO について、この 2 種類の軌道に d 電子がどのように分布するか、 $(t_{2g})^x(e_g)^y$ (x, y はそれぞれ t_{2g}, e_g 軌道を占める電子の数) のように表せ。また、それぞれについて配位子場安定化エネルギー LFSE を求めよ。ただし、この 2 つのエネルギー準位のエネルギー差を Δ_o とする。
- (4) 表から、 $\Delta_L H$ は原子番号に対して直線的に増加するのではなく、VO において極大値をとることが分かる。LFSE が $\Delta_L H$ の直線的な増加からのずれに寄与すると仮定して、VO の Δ_o を有効数字 3 桁で算出せよ。

[第2問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分に書くこと)

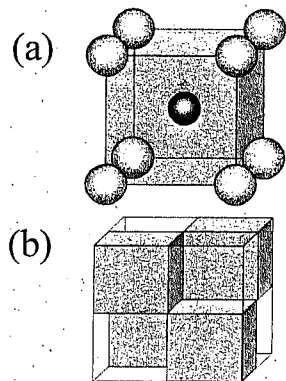
小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

無機化学 その3

第3問 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。(2) 以外は有効数字3桁で答えよ。

フッ化カルシウム (CaF_2) は天然にはホタル石として産出され、不純物により様々な色を呈する。人工的に合成された高純度の単結晶は ① 波長 130 nm 以上の紫外線から幅広い領域で光を透過し、光学レンズなどに利用されている。 CaF_2 結晶は立方晶系の ② 蛍石型構造 をとり、③ 格子定数は 5.463 Å である。蛍石型構造は、右図(a)のように陰イオンが頂点を占め、体心位置に陽イオンが入った単純立方体を、右図(b)のようにひとつおきに積み重ねた構造である。ただし、右図(b)ではイオンは省略している。



- 下線部 ① より、高純度単結晶 CaF_2 の光学バンドギャップ (eV) を求めよ。ただし、プランク定数は $4.136 \times 10^{-15} \text{ eV s}$ 、光速は $2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。
- 下線部 ② の構造における陰イオンの配位数を答えよ。
- 下線部 ② の構造を安定にとるための、陰イオンに対する陽イオンの半径比の最小値 (臨界イオン半径比) を求めよ。
- 下線部 ③ より、 CaF_2 結晶における Ca-F 間の原子間距離を求めよ。
- $\text{CuK}\alpha$ 線 (波長: 1.542 Å) を用いて CaF_2 粉末の X 線回折測定を行ったとき、指数 200 の回折ピークが観測される角度 2θ ($^\circ$) を求めよ。

[第3問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分を書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

無機化学 その4

第4問 酸と塩基に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 酸解離定数 $K_a = 10^{-2.8}$ のフッ化水素酸について、物質収支式と酸解離定数の式を用いて、フッ化物イオンの分率 α_{F^-} を水素イオン濃度 $[H^+]$ の関数として示せ。
- (2) NH_3 溶液と NH_4Cl 溶液を用いて、 $pH = 9.0$ の pH 緩衝液を調製する。 NH_3 と NH_4^+ の濃度比を計算せよ。なお、アンモニウムイオンの $K_a = 10^{-9.3}$ とする。
- (3) アンモニアの総濃度 $C_{NH_3} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ となるように (2) の緩衝液を調製する。緩衝液中の NH_3 のモル濃度を計算せよ。
- (4) (2) の pH 緩衝液による緩衝作用を説明せよ。

[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)

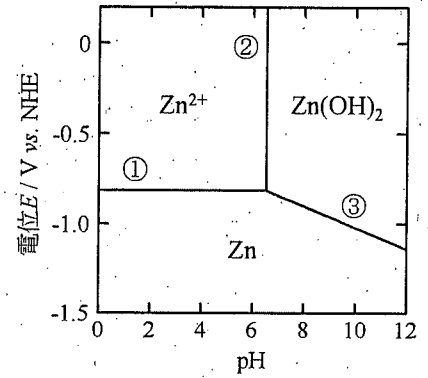
小計

点

受験番号	第	番
------	---	---

無機化学 その5

第5問 右図は温度 $T=298.15\text{ K}$, 1 atm における水溶液中の亜鉛の pH-電位図である (Zn^{2+} の活量 $a_{\text{Zn}^{2+}}=0.0100\text{ mol dm}^{-3}$)。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 $R=8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ および水のイオン積 $K_{\text{W}}=1.00\times 10^{-14}\text{ (mol dm}^{-3})^2$ とし, 標準電極電位と水酸化亜鉛の溶解度積は下記とする。また, 必要に応じて計算の過程も示せ。



水溶液中の亜鉛の pH-電位図

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.763\text{ V (vs. NHE)}$$

$$K_{\text{SP,Zn(OH)}_2} = 1.20\times 10^{-17}\text{ (mol dm}^{-3})^3$$

- (1) 図中の ①, ③ の直線が示す平衡の反応式とネルンストの式をそれぞれ示せ。
- (2) 図中の ① の直線の示す電位および ② の直線の示す pH を計算せよ。
- (3) 図中の ③ の直線における電位 E と pH の関係を式で表せ。

[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
----	---