

令和3年度創成科学研究科理工学専攻修士課程入学試験問題

無機化学

(一般入試)

(応用化学システムコース)

(注意事項)

1. 問題冊子は、係員の指示があるまで開かないこと。
2. 問題冊子は、この表紙を除いて 5 枚である。
3. 問題冊子に、印刷不鮮明やページの落丁及び汚れ等に気づいた場合は、手を上げて試験監督者に申し出ること。
4. 解答は、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。
5. 解答開始後、用紙の所定欄に受験番号をはっきりと記入すること。
6. 配付した用紙はすべて回収する。

受験番号	
------	--

無機化学 その1

第1問 以下の設問に答えよ。

- (1) 次の原子やイオンの基底状態における電子配置を例にならってかけ。 例) O: $[\text{He}](2s)^2(2p)^4$
a) Si b) Cu c) Ca d) Zn^{2+}
- (2) 水分子およびアンモニア分子のルイス構造をかけ。孤立電子対がある場合は、それを示せ。また、水分子のH-O-H結合角とアンモニア分子のH-N-H結合角とでは、どちらが大きいかを示し、その理由も説明せよ。
- (3) 二元化合物の主要な結合様式としてイオン結合、共有結合、金属結合が挙げられる。これらの結合様式を形成する2種類の元素の電気陰性度の大小について、それぞれ説明せよ。

[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	
------	--

無機化学 その2

第2問 原子番号が26番の鉄の酸化物にはFeO（ウスタイト）の他にも、Fe₃O₄（マグネタイト）やγ-Fe₂O₃（マグヘマイト）等がある。ウスタイトは、立方晶系塩化ナトリウム型構造の鉄イオン位置に空格子点が存在する非化学量論化合物であり、その空格子点濃度をxとすると実際の組成はFe_{1-x}Oと表される。Fe₃O₄とγ-Fe₂O₃はいずれも立方晶系スピネル型構造をとり、室温ではフェリ磁性を示す。以下の設問に答えよ。

- (1) あるFe_{1-x}O試料の格子定数は $a=0.4292\text{ nm}$ 、密度は 5.70 g cm^{-3} であった。この試料の空格子点濃度xを有効数字2桁で求めよ。ただし、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ 、鉄および酸素の原子量をそれぞれ55.85および16.00とする。
- (2) γ-Fe₂O₃の四面体位置および八面体位置を占めるFe³⁺の3d軌道に存在する不対電子の数をそれぞれ求めよ。ただし、γ-Fe₂O₃中のFe³⁺はいずれの位置でも高スピン状態をとると考えよ。
- (3) Fe₃O₄はそのスピネル型構造の鉄イオンの分布する位置に従って(Fe³⁺)_{tet}[Fe²⁺Fe³⁺]_{oct}O₄のように表すことができる。これを分布式と呼ぶことにする。ここで()_{tet}および[]_{oct}のかっこ内には、四面体位置および八面体位置を占める鉄イオンとその組成をそれぞれ書く。これに従い、γ-Fe₂O₃のFe³⁺の分布式を記せ。ただし、γ-Fe₂O₃では酸化物イオンの欠損はなく、鉄イオンが占める八面体位置のみに空格子点が存在すると考えよ。
- (4) 不対電子1個あたりの磁気モーメントの大きさを1μ_Bとして、γ-Fe₂O₃の(3)で求めた分布式あたりの磁気モーメントの大きさを求めよ。

[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
----	---

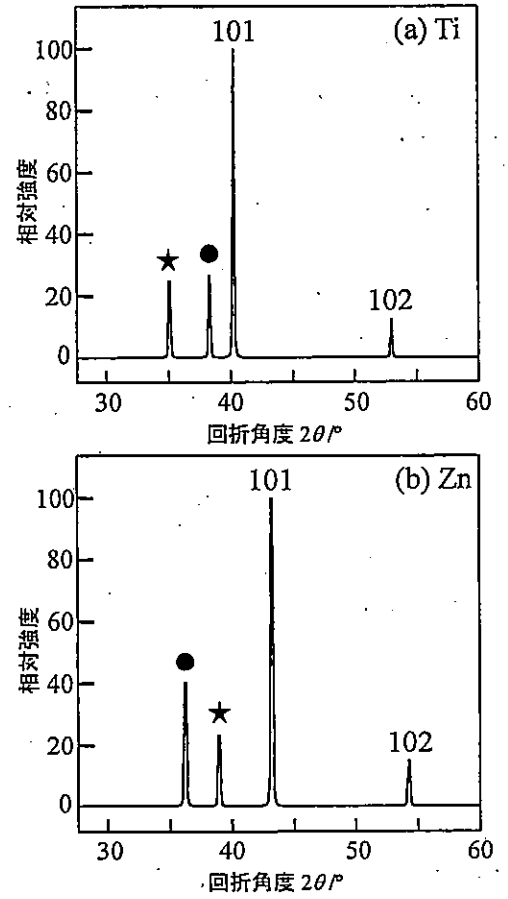
受験番号	
------	--

無機化学 その3

第3問 六方最密充填 (hcp) 構造に関する以下の設問に答えよ。

- (1) hcp 構造を有する物質の X 線回折測定を行うと, (001)面からの回折ピークは観測されない。その理由を具体的に述べよ。
- (2) 理想的な hcp 構造における軸比 (c/a) を求めよ。また, それを用いて充填率 (%) も計算せよ。いずれも有効数字3桁で答えよ。
- (3) 金属チタン (Ti) および金属亜鉛 (Zn) はいずれも hcp 構造を有する。下の表は, 実在の Ti および Zn の格子定数を示しており, (2)で求めた理想的な軸比はとらない。右図 (a) および (b) はそれぞれ, CuK α 線 (波長: 1.54 Å) を用いて測定した Ti および Zn の粉末 X 線回折パターンである。一部の回折ピークには指数を与えている。また図中の★印と●印はそれぞれ同じ指数の回折ピークを示している。Zn で●印のピークが★印のピークより低角度側に観測される理由を200字程度で説明せよ。

	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$
Ti	2.951	4.686
Zn	2.665	4.947



[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)

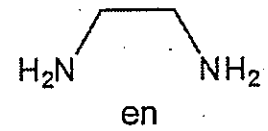
小計	点
----	---

受験番号	
------	--

無機化学 その4

第4問 水中で Cu^{2+} とアンモニアは $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 錯体を形成する。以下の設問に答えよ。

- (1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ が生成する反応について、逐次生成反応を平衡反応式で、逐次生成定数 (K_2) を式でそれぞれ表せ。
- (2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ が生成する反応について、全生成反応を平衡反応式で、全生成定数 (β_2) を式でそれぞれ表せ。
- (3) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ の全生成定数 β_2 について、逐次生成定数 K_1 , K_2 との関係式を示せ。
- (4) 二座配位子の例としてエチレンジアミン (右図 en) が挙げられる。また、全生成定数として $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ の $\beta_2 = 10^{7.61}$ に対して、 $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ では $\beta_1 = 10^{10.55}$ である。en がアンモニアと比較して大きな生成定数を示す理由を、平衡反応式を用いて説明せよ。
- (5) 金属イオンのキレート滴定では、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) が汎用される。滴定剤としての EDTA の特長を2つ述べよ。



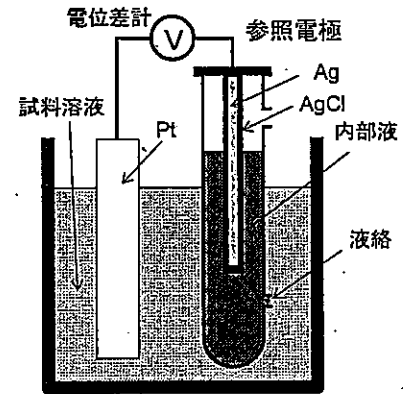
[第4問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	
------	--

無機化学 その5

第5問 右は、白金電極を用いて水溶液の電位を測定する装置の模式図である。参照電極では、AgClで被覆されたAg棒が3.0 mol L⁻¹のKClを含む内部液に浸されており、試料溶液には0.30 mol L⁻¹のFe²⁺が溶解している。以下の設問に答えよ。ただし、気体定数 $R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、温度 $T=298 \text{ K}$ 、溶存化学種の活量係数を1.0とし、下記の標準電極電位が使用できる。解答にあたっては必要に応じて計算の過程を示し、有効数字は2桁とすること。



$$E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} = +0.22 \text{ V (vs. NHE)} \quad E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = +1.61 \text{ V (vs. NHE)} \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0.77 \text{ V (vs. NHE)}$$

- (1) 図中の参照電極の半電池反応式とネルンストの式を示せ。
- (2) 図中の液絡の役割、ならびに、参照電極の内部液としてKCl水溶液を用いる理由をそれぞれ説明せよ。
- (3) 試料溶液にCe⁴⁺を添加して反応が平衡に達したときの反応式を示し、その平衡定数を計算せよ。
- (4) 上記(3)で、Ce⁴⁺の添加時の試料溶液中での初濃度が0.10 mol L⁻¹であったとき、平衡状態におけるCe⁴⁺の濃度を計算せよ。ただし、Ce⁴⁺の添加による体積増加は無視できるものとする。
- (5) 上記(4)で平衡状態となったとき、図の参照電極と白金電極との間の電位差を計算せよ。

[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
----	--	---