

令和5年度創成科学研究科理工学専攻博士前期課程入学試験問題

無機化学

(一般入試)

(理工学専攻 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 4 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 原子番号が57から71の元素はランタノイド（以下Lnと略す）と呼ばれる。これらの元素に関する以下の設問に答えよ。

- (1) Ln^{3+} のイオン半径は、Lnの原子番号が大きくなるに従い単調に減少する。この減少は一般的に何と呼ばれるか。また、この減少が見られる理由を Ln^{3+} の電子配置から説明せよ。
- (2) Lnの安定な酸化数は通常+3である。しかしながら、原子番号58のCeは Ce^{4+} 、原子番号63のEuは Eu^{2+} としても安定に存在する。この理由を説明せよ。
- (3) 電気伝導性を持つ $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ に含まれるCuの酸化数をxを用いて表せ。また、この物質のキャリアは電子、正孔のいずれであると判断できるか、理由とともに記せ。ただし、Ndの原子番号は60である。
- (4) 蛍光体の発光中心に使われる Eu^{2+} と Eu^{3+} において、 $4f-4f$ 遷移による発光がより強く現れるのはいずれのイオンか、理由とともに記せ。また、当該イオンの $4f-4f$ 遷移の発光では線幅の狭いスペクトルが得られる。この理由を説明せよ。

[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	
----	--

受験番号	
------	--

無機化学 その2

第2問 右図(a)~(c)の回折パターンは、立方晶系に属する塩化ナトリウム (NaCl), 塩化ルビジウム (RbCl) および塩化セシウム (CsCl) 結晶粉末のいずれかの X 線回折測定結果である。一部のピークに回折角 2θ を示している。また、いずれの結晶も回折角が 20° 以下では回折ピークは観測されなかった。以下の設問に答えよ。なお、測定に用いた X 線の波長は 1.542 \AA である。

- (1) NaCl と CsCl は異なる結晶構造を有するため、配位数も異なる。それぞれの配位数を答えよ。また、その配位数を取る理由を説明せよ。
- (2) 図(a)~(c)は、それぞれいずれの結晶の回折パターンか。またその根拠を述べよ。
- (3) 図(a)~(c)に対応する結晶の格子定数をそれぞれ有効数字3桁で求めよ。

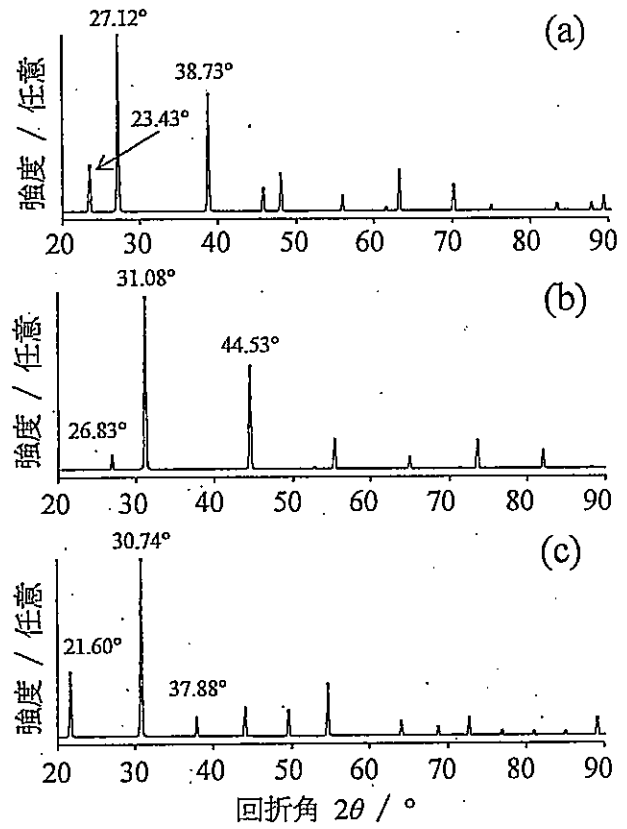


図 結晶粉末の X 線回折パターン

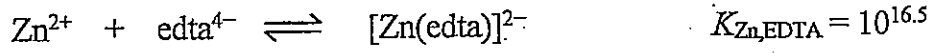
[第2問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分に書くこと)

小計	
----	--

受験番号	
------	--

無機化学 その3

第3問 エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を用いる Zn^{2+} のキレート滴定に関する以下の設問に答えよ。なお、 Zn^{2+} 錯体の錯形成反応と生成定数は以下で与えられる。



- (1) キレート滴定は酸塩基滴定に分類される。中和滴定との相違点を説明せよ。
- (2) キレート滴定では EDTA が汎用される。その理由を2点述べよ。
- (3) $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の Zn^{2+} を $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の EDTA で滴定する場合を考える。滴定の当量点で 99.9% 以上反応が進行するために必要な生成定数を計算により求めよ。
- (4) Zn^{2+} -EDTA 錯体の条件生成定数 ($K'_{Zn,EDTA}$) は右図で示される。(3)の条件を満たす pH 範囲を図から読み取り答えよ。
- (5) 真ちゅうは Cu と Zn を主成分とする合金である。真ちゅうに含まれる Zn をキレート滴定で定量する場合、マスクングの手法が用いられる。マスクングについて説明せよ。

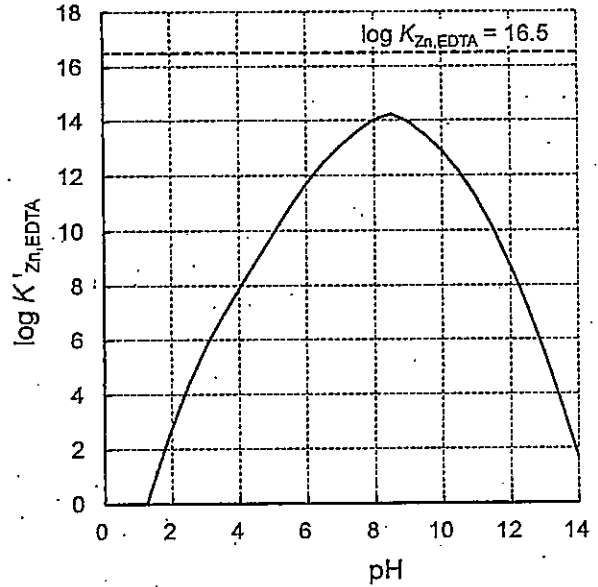


図 Zn^{2+} -EDTA 錯体の条件生成定数

[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	
----	--

受験番号	
------	--

無機化学 その4

第4問 図は、可逆な電極反応($\text{Ox} + e^- \rightleftharpoons \text{Red}$)について、円盤電極を用いて測定したサイクリックボルタモグラムである。還元体(Red)および酸化体(Ox)の初期濃度は、それぞれ $C_R^* = 1 \text{ mM}$, $C_O^* = 0 \text{ mM}$ であり、図中の a を始点として掃引速度 100 mV s^{-1} で描かれたものである。なお、縦軸は上方向を酸化としている。以下の設問に答えよ。

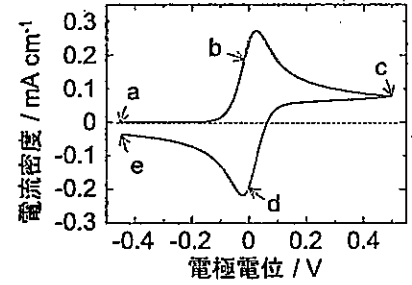
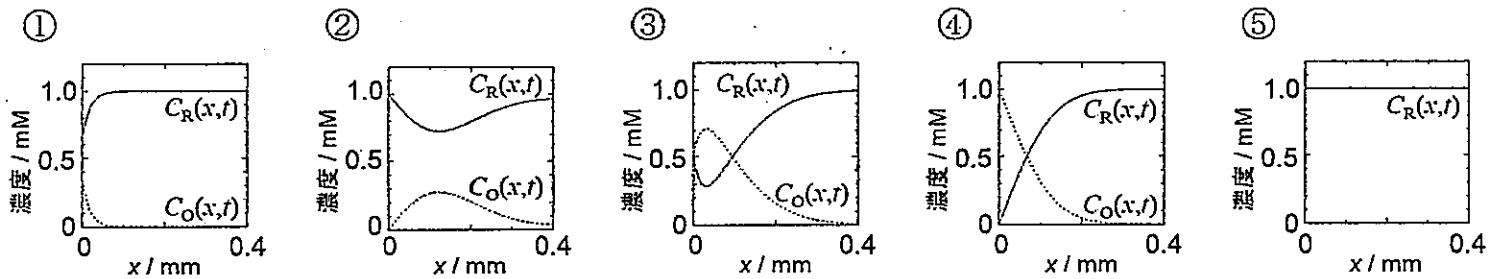


図 サイクリックボルタモグラム

- (1) サイクリックボルタンメトリーの測定手順を説明せよ。
- (2) 下の①～⑤のグラフは、サイクリックボルタンメトリー測定中の、電極表面近傍での還元体濃度 ($C_R(x,t)$) および酸化体濃度 ($C_O(x,t)$) の分布を示している。それぞれ図の a～e のどの時点のものか、あてはまるものを選択せよ。なお、 x は電極表面からの距離、 t は測定開始後の経過時間を表す。



- (3) サイクリックボルタモグラムがなぜ図のような形状になるのか、a～e にかけての電極反応速度や、電極近傍での物質の濃度分布の変化を踏まえて説明せよ。

[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	
----	--