

令和6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 次にあげる4種類の分子について以下の設問に答えよ。



- (1) それぞれの分子の概形を示せ。中心原子に非共有電子対が存在する場合は、その配置も含めて図示せよ。
- (2) H_2O と同じ点群に属する分子を全てあげよ。
- (3) ルイス酸としてはたらく分子を全てあげよ。

第2問 次にあげる4種類の遷移金属イオンについて以下の設問に答えよ。ただし、いずれのイオンも高スピン型電子配置をとり、正八面体配位子場にあるとする。



- (1) それぞれのイオンの3d軌道を占有する電子数を示せ。
- (2) 可視光に対する吸光係数が最も小さいイオンをあげよ。また、その理由を簡潔に述べよ。
- (3) ヤーン-テラー効果によって正八面体配位から歪む可能性があるイオンを全てあげよ。

[第1問, 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2

第3問 窒化ガリウム (GaN) は、常温常圧において六方晶系ウルツ鉱型構造 (図1) が安定相である。この GaN について、CuK α 線 (波長 $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) を用いた粉末 X 線回折測定を行ったところ、図2のような回折パターンを得た。図中の各回折ピークにはそれぞれの回折角度を、また一部の回折ピークには指数 hkl を示している。 $2\theta = 30^\circ$ より低角度側には回折ピークは観測されなかった。以下の設問に答えよ。

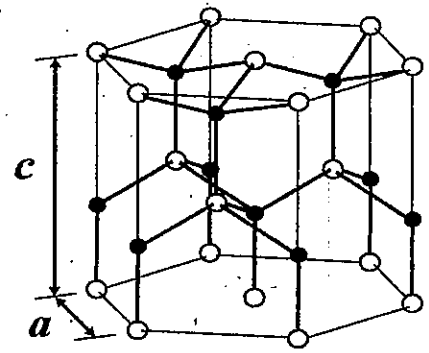


図1

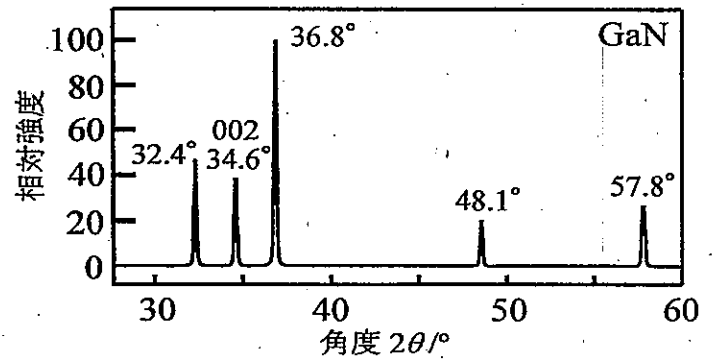


図2

- (1) ウルツ鉱型構造において、4個の最近接原子が正四面体構造となることを仮定したとき、格子定数 a と c の比 (c/a) を有効数字3桁で求めよ。
- (2) GaN の構造因子を求めると、指数が下の条件①を満たすときにゼロになることがわかる。 $2\theta = 32.4^\circ$ の回折ピークの指数を答えよ。

条件①; $h=k$ かつ $l=2m+1$ (m は整数)

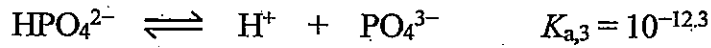
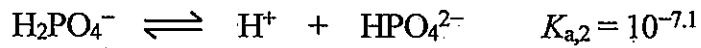
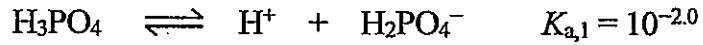
- (3) (2)をふまえて、実際の GaN における c/a を求めよ。
- (4) GaN の密度 (g cm^{-3}) を有効数字3桁で求めよ。ただし、Ga, N の原子量は、それぞれ 69.72, 14.01 とし、アボガドロ定数は、 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

[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
-----	---

無機化学 その3

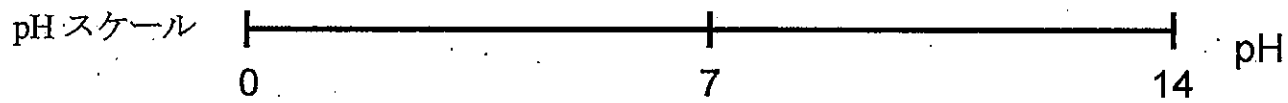
第4問 酸塩基反応に関する以下の設問に答えよ。なお、酸解離平衡および酸解離定数は以下を参考にせよ。



- (1) 解答箇所に示した pH スケール上に、主として存在するリン酸の化学種を pH 範囲が分かるように示せ。
- (2) 0.100 mol L^{-1} H_3PO_4 溶液 25 mL を 0.100 mol L^{-1} NaOH 溶液を用いて中和滴定する。急激な pH 変化を伴う当量点における滴定液の滴下体積を計算により求めよ。また、各当量点までの中和反応を反応式で示せ。
- (3) 0.100 mol L^{-1} H_3PO_4 溶液, 0.100 mol L^{-1} NaH_2PO_4 溶液, 0.100 mol L^{-1} Na_2HPO_4 溶液, 0.100 mol L^{-1} Na_3PO_4 溶液の中から必要な 2 種類の溶液を用いて、 $\text{pH} = 7.4$ の pH 緩衝液を調製したい。どの溶液を用いたらよいか、2 種類の溶液の組み合わせを 1 つ示せ。
- (4) (3)で選択した 2 種類の溶液を用いて $\text{pH} = 7.4$ の pH 緩衝液を調製する場合、どのような体積比で混合すればよいか、計算により求めよ。
- (5) pH 緩衝液の緩衝作用とはどのようなことか、(3)の pH 緩衝液を例として説明せよ。

[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)

(1)



受験番号	
------	--

無機化学 その4

第5問 図3は、 Cd^{2+} の活量 $a_{\text{Cd}^{2+}} = 0.100 \text{ mol L}^{-1}$ 、温度 $T = 298.15 \text{ K}$ 、圧力 $p = 1 \text{ atm}$ におけるカドミウムのpH-電位図である。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 $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、水のイオン積 $K_w = 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol L}^{-1})^2$ 、カドミウムの標準電極電位 $E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.403 \text{ V vs. NHE}$ 、水酸化カドミウムの溶解度積 $K_{\text{SP}, \text{Cd}(\text{OH})_2} = 4.07 \times 10^{-15} (\text{mol L}^{-1})^3$ とする。必要に応じて計算の過程も示すこと。

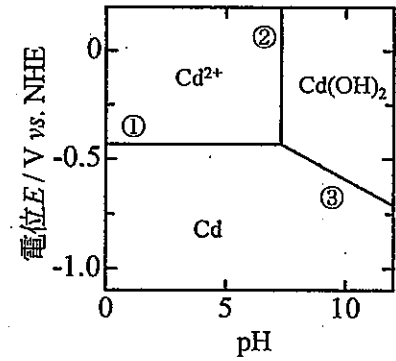


図3

- (1) 図中の①と③の直線が表す平衡の反応式とネルンスト式をそれぞれ示せ。
- (2) 図中の①の直線の示す電位および②の直線の示すpHをそれぞれ計算せよ。
- (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。
- (4) Cd^{2+} の活量が低下した場合、図中の直線はどのように変化するか。理由とともに説明せよ。

[第5問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分を書くこと)

小 計	点
-----	---