# 令和７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　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。
　また，裏面を使っても良いが，紙面の下半分に書くこと。
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) 基底状態における多電子原子の電子配置を決める原理を 3 つあげ，それぞれについて説明せよ。

(2) 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，金属結合があげられる。これらの結合様式を形成する二元化合物中の 2 種類の元素の電気陰性度の大小関係について，それぞれ説明せよ。

(3) メタン（$CH_4$）分子の H–C–H 結合角は約 109.5°であるのに対し，アンモニア（$NH_3$）分子の H–N–H 結合角は約 106.7°と小さく，水（$H_2O$）分子の H–O–H 結合角は約 104.5°とさらに小さい。このように結合角の大小が生じる理由を述べよ。図を用いてもよい。

---

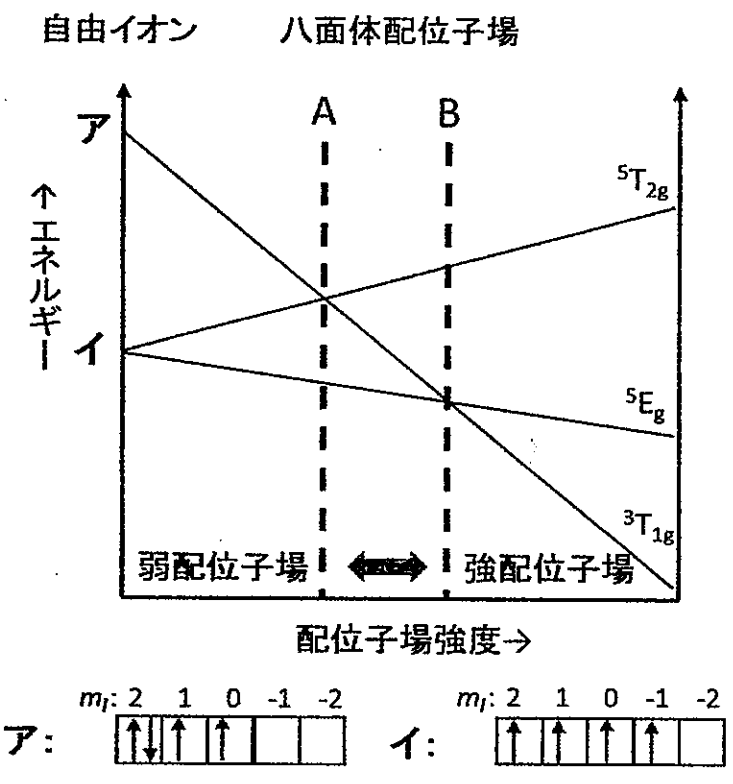
［ 第 1 問の解答箇所 ］　（裏面を使ってもよいが，紙面の下半分に書くこと）

| 小　計 | 点 |
|---|---|

| 受験番号 | |
|---|---|

# 無機化学　その２

**第 2 問**　右の図は，$d^4$ 金属イオンが配位子のない自由イオンの場合と八面体配位されたイオンの場合の，配位子場強度に対する各電子配置におけるエネルギーの変化を示したものである。以下の設問に答えよ。




(1) 自由イオンである **ア** と **イ** の電子配置を表すラッセル・サンダース項記号（例えば，$d^5$ では $^6S$ 等）をそれぞれ示せ。なお，電子配置図中の $m_l$ とは磁気量子数を表す。

(2) 強配位子場で八面体配位された $d^4$ 金属イオンが $^3T_{1g}$，$^5E_g$，$^5T_{2g}$ の 3 つの状態をとる場合，それぞれの状態における電子配置を $(t_{2g})^x(e_g)^y$ の形で表せ。

(3) 八面体配位子場における $t_{2g}$ 軌道と $e_g$ 軌道のエネルギー差を $\Delta_O$ とした場合，強配位子場において最も安定な $^3T_{1g}$ 状態の配位子場安定エネルギーは $\Delta_O$ を用いてどのように表されるか，示せ。

(4) このエネルギー関係図において，弱配位子場と強配位子場の境界となる配位子場強度を示しているのは A，B のいずれか，答えよ。

(5) $d^4$ 金属イオン等のように弱配位子場と強配位子場両方の状態をとることが可能な金属イオンでは，通常弱配位子場でのイオン半径の方が大きい。この理由を説明せよ。

---

［ 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 | |
|---|---|

# 無機化学　　その３

**第 3 問** CuK$\alpha$線（波長：1.542 Å）を用いた，岩塩型構造の臭化ルビジウム（RbBr）結晶の粉末 X 線回折測定に関して，以下の設問に答えよ。

(1) 本来岩塩型構造を有する結晶において観測される，指数 111 の回折ピークが観測されなかった。この理由を 100 字程度で説明せよ。

(2) 最も低角度側に観測された回折ピークの位置は $2\theta = 25.88°$であった。RbBr の格子定数を有効数字 3 桁で求めよ。

---

［ 第 3 問の解答箇所 ］　（裏面を使ってもよいが，紙面の下半分に書くこと）

| 小　計 | 点 |
|---|---|

| 受験番号 | |
|---|---|

# 無機化学　　その４

**第 4 問**　錯体生成反応に関する以下の設問に答えよ。

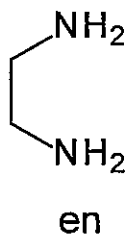
(1) $Co^{2+}$ は水中で $NH_3$ と 1：1 錯体～1：6 錯体を生成する。$[Co(NH_3)_3]^{2+}$ が生成する反応について，逐次生成反応と全生成反応のそれぞれの反応式を書け。

(2) $[Co(NH_3)_3]^{2+}$ が生成する反応について，逐次生成定数（$K_3$）と全生成定数（$\beta_3$）をそれぞれ式で示せ。

(3) $Co^{2+}$－$NH_3$ 錯体の全生成定数は，$\beta_1 = 10^{2.05}$，$\beta_2 = 10^{3.62}$，$\beta_3 = 10^{4.61}$，$\beta_4 = 10^{5.31}$，$\beta_5 = 10^{5.40}$，$\beta_6 = 10^{4.80}$ である。$Co^{2+}$－$NH_3$ 錯体の逐次生成定数 $K_3$ を計算により求めよ。

(4) 右図に示すエチレンジアミン（en）は，$Co^{2+}$ と錯体を生成する。$[Co(en)_3]^{2+}$ の構造を配位構造が分かるように描け。

(5) $Co^{2+}$ にエチレンジアミンが 1 つ配位した $[Co(en)]^{2+}$ の全生成定数は $\beta_1 = 10^{5.89}$ であり，$Co^{2+}$ にアンモニアが 2 つ配位した $[Co(NH_3)_2]^{2+}$ の全生成定数 $\beta_2 = 10^{3.62}$ よりも大きい。この理由を述べよ。



en

---

［ 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** 次の文章を読み，以下の設問に答えよ。

硝酸銀水溶液に銀電極を浸した状態を考える。このとき電極表面における銀の酸化還元反応に関する半反応式は［ ① ］となり，ネルンスト式は $E =$［ ② ］のようになる。ただし，$E°_{Ag^+/Ag}$ は銀の標準酸化還元電位である。この溶液に，硝酸銀に対して大過剰量の塩化カリウムを溶解させると白色の塩化銀が沈殿する。塩化銀の溶解度積 $K_{SP}$ は，銀イオンおよび塩化物イオンのそれぞれの活量を用いて $K_{SP} =$［ ③ ］のように表される。これを上記②に代入すると $E =$［ ④ ］となる。また，塩化物イオンが大過剰に存在する条件では，半反応式は $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ のように表すこともできる。この場合のネルンスト式は，見かけの標準酸化還元電位 $E°_{AgCl/Ag}$ を用いて $E =$［ ⑤ ］のように書くことができる。④式と⑤式は同じ電極電位を表しており，互いに比較すると，$E°_{AgCl/Ag} = E°_{Ag^+/Ag} +$［ ⑥ ］と表すことができる。また，④式と⑤式はいずれも，銀–塩化銀電極の電位が塩化物イオンの活量に依存することを示している。

(1) 上記①に入るべき適切な半反応式を答えよ。

(2) 上記②～⑥を埋めて式を完成させよ。なお，ファラデー定数は $F$，温度は $T$，気体定数は $R$，塩化物イオンおよび銀イオンの活量はそれぞれ $a_{Cl^-}$，$a_{Ag^+}$ とせよ。

(3) 銀–塩化銀電極を電気化学測定の参照電極として用いる際，使用中の電極電位の変動を抑制する必要がある。特に下線部分の特性に関して，電位変動を抑制するには具体的にどのような対策が考えられるか，理由とともに述べよ。

［ 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 |
|---|---|