令和７年１０月入学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　無機物質に関する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）$_5B$: $[He]2s^2\,2p^1$

a) $_{15}P$　b) $_{24}Cr$　c) $_{29}Cu$　d) $_{26}Fe^{3+}$

(2) 一般的な傾向として，同じ族の原子は周期が増えるほど原子半径が増大する。しかし同じ第 6 族元素でありながら，第 6 周期のタングステン（原子番号 74）の原子半径（141 pm）は，第 5 周期のモリブデン（原子番号 42）の原子半径（140 pm）よりわずかに大きい程度である。これはランタノイド収縮の結果であると説明できるが，このランタノイド収縮がどのような現象で，なぜ起きるのか，その結果タングステンの原子半径にどのような影響を及ぼしているのかを説明せよ。

(3) 原子価殻電子対反発モデル（VSEPR モデル）から予測される以下の分子およびイオンの概形を立体配置が分かるように示せ。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。

a) BF_3　b) PCl_5　c) SO_3^{2-}

［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　立方晶系岩塩型構造を有する不定比化合物 $Ni_{1-\delta}O$ の欠陥平衡式は，

$$\frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons V''_{Ni} + O_O^{\times} + 2h^{\cdot}$$

である。ある条件でのこの化合物の格子定数 a は 4.00 Å，定比組成からのずれ δ が 1.00×10^{-3}，電気伝導率 σ が $2.00\times10^{-2}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$ であった。以下の設問に答えよ。ただし，$1\,Å = 1\times10^{-10}\,m$ とし，(3)および(4)の解答は有効数字３桁で示せ。

(1) この不定比化合物 $Ni_{1-\delta}O$ のキャリアは何か。また，ニッケルの空孔が１個できるとそのキャリアは何個生じるか。

(2) この不定比化合物の単位格子中にキャリアは何個分存在するか，求めよ。

(3) この不定比化合物の単位格子中のキャリア濃度 $n\,[cm^{-3}]$ を求めよ。

(4) 電子の電荷 e を $1.60\times10^{-19}\,C$ として，この不定比化合物のキャリア移動度 $\mu\,[cm^2V^{-1}s^{-1}]$ 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　CuKα 線（波長：1.542 Å）を用いた，岩塩型構造の塩化カリウム（KCl）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) 通常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，KCl 結晶では観測されない。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 $2\theta = 28.49°$ であった。KCl 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　酸塩基反応に関する以下の設問に答えよ。(4)および(5)の解答は有効数字 2 桁で示せ。

(1) 具体的な物質をそれぞれ 1 個ずつ用いて，アレニウス塩基とブレンステッド塩基を説明せよ。

(2) アンモニウムイオンの水中での酸解離反応の平衡反応式と酸解離定数の値は以下で示される。

$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9.24}$

アンモニアの水中での塩基解離反応について，平衡反応式，塩基解離定数の式を示せ。

(3) アンモニウムイオンの酸解離定数 K_a とアンモニアの塩基解離定数 K_b の積が水のイオン積 K_w と等しいことを証明せよ。

(4) 0.100 mol L^{-1} の NH_4Cl 溶液と 0.100 mol L^{-1} の NH_3 溶液が準備されている。この 2 種類の溶液を混合して pH = 9.00 の pH 緩衝液を調製したい。この pH 緩衝液中の NH_4^+ と NH_3 の濃度比を計算により求めよ。

(5) (4)の pH 緩衝液を 100 mL 調製したい。採取する NH_4Cl 溶液と NH_3 溶液の体積をそれぞれ計算により求めよ。

［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　次の文章を読み，以下の設問に答えよ。

右の図は，溶液における，電解質濃度の平方根（$\sqrt{c}$ ）とモル電気伝導率（Λ）との関係を表している。電解質濃度が高くなるにつれて，Λ は徐々に低下するが，HCl，KOH，KCl のような強電解質の場合，電解質濃度が比較的低い領域で ① Λ と $\sqrt{c}$ との間に直線関係がみられる。したがって，強電解質の濃度が 0 となる方向へ外挿することで，無限希釈におけるモル電気伝導率（$\Lambda°$）を実験的に知ることができる。一方，② CH_3COOH のような弱電解質では，濃度が 0 に近づくと Λ は急激に大きくなる。この場合，CH_3COOH の無限希釈におけるモル電気伝導率 $\Lambda°(CH_3COOH)$は，$c \rightarrow 0$ への外挿で直接求めることは難しいが，③ いくつかの強電解質の $\Lambda°$ を用いることで見積もることができる。

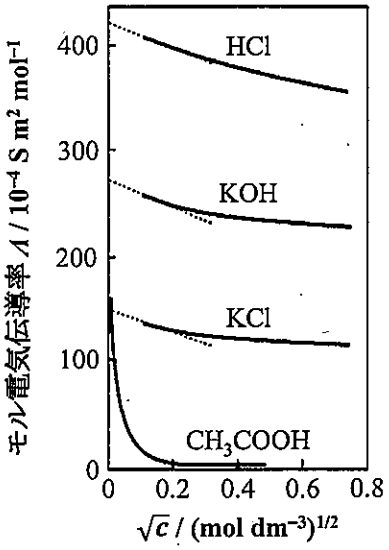

図　Λ と $\sqrt{c}$ との関係

(1)　下線部①で説明される法則を何というか。

(2)　下線部②のようになる理由を説明せよ。

(3)　図のように強電解質のモル電気伝導率は，KCl の場合よりも，KOH や HCl の方が大きくなる。この理由を答えよ。

(4)　下線部③について，その具体的な方法を説明せよ。

［第５問の解答箇所］　（裏面を使ってもよいが，紙面の下半分に書くこと）

小計	点