

令和 8 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／領域)

(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) 第一イオン化エネルギーは ${}_{15}\text{P}$ で 1011 kJ mol^{-1} 、 ${}_{16}\text{S}$ で 1000 kJ mol^{-1} である。核電荷の増加は第一イオン化エネルギーを増加させる寄与があるが、 ${}_{15}\text{P}$ から ${}_{16}\text{S}$ では第一イオン化エネルギーは減少している。その理由を基底状態における電子配置を示して説明せよ。なお電子配置は例に従って記述せよ。例) ${}_5\text{B}: 1s^2 2s^2 2p^1$
- (2) NO_3^- イオンのルイス構造をかけ。共鳴構造を有する場合はそれらも記載すること。これらの構造を用い、 NO_3^- イオンのNとOの結合距離がどれも同じであることを説明せよ。
- (3) 窒素およびリンについて、NN結合およびPP結合の結合次数と結合エンタルピー(単位 kJ mol^{-1})は下表のとおりである。この表を用い、NN多重結合をもつ化合物がNN単結合だけからなる化合物より安定であることと、PP結合では多重結合よりもそれに対応する数の単結合の方が安定であることを説明せよ。

	単結合	二重結合	三重結合
NN 結合	163	409	946
PP 結合	200	310	490

[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 スピネル型構造をとる NiFe_2O_4 について以下の設問に答えよ。

- (1) $_{26}\text{Fe}^{3+}$ と $_{28}\text{Ni}^{2+}$ の電子配置を例に従って記述せよ。例) $_{13}\text{Al}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6$
- (2) 正八面体型に配位された Fe^{3+} の 3d 軌道を占める電子配置には2通り考えられるが、そのうち弱配位子場での高スピン状態の電子配置について、 $t_{2g}^x e_g^y$ (x と y はそれぞれ t_{2g} 軌道、 e_g 軌道を占める電子の数) の形で示せ。また、 t_{2g} 軌道と e_g 軌道のエネルギー差を Δ_o としたとき、高スピン状態の Fe^{3+} の配位子場安定化エネルギーを Δ_o 単位で示せ。
- (3) 正八面体型に配位された Ni^{2+} の 3d 軌道を占める電子配置について、 $t_{2g}^x e_g^y$ の形で示せ。また、 Ni^{2+} の配位子場安定化エネルギーを Δ_o 単位で示せ。
- (4) 正四面体型に配位された Fe^{3+} の 3d 軌道を占める電子配置について、 $e^x t_2^y$ (x と y はそれぞれ e 軌道、 t_2 軌道を占める電子の数) の形で示せ。また、 e 軌道と t_2 軌道のエネルギー差を Δ_T としたとき、 Fe^{3+} の配位子場安定化エネルギーを Δ_T 単位で示せ。
- (5) 正四面体型に配位された Ni^{2+} の 3d 軌道を占める電子配置について、 $e^x t_2^y$ の形で示せ。また、 Ni^{2+} の配位子場安定化エネルギーを Δ_T 単位で示せ。
- (6) スピネル型構造には、二価の陽イオンの占める席の違いにより正スピネルと逆スピネルの2種類のイオン分布が考えられる。正スピネルのイオン分布が $(\text{Ni}^{2+})_{\text{tet}}[\text{Fe}^{3+}_2]_{\text{oct}}\text{O}_4$ で表されるとき、逆スピネルのイオン分布を示せ。なお、()_{tet} の ()_{oct} 内、[]_{tet} の []_{oct} 内には、それぞれ四面体位置、八面体位置を占めるイオンを記述すること。
- (7) 以上の内容を考慮して、 NiFe_2O_4 が正スピネル、逆スピネルのいずれをとるか理由とともに示せ。

[第2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)

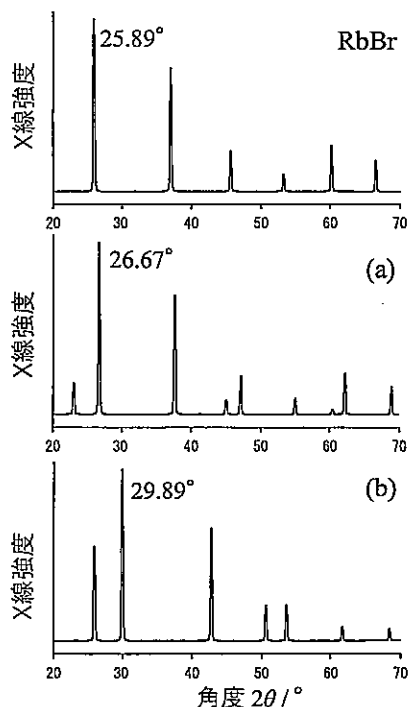
小計	
----	--

点

受験番号	
------	--

無機化学 その3

第3問 立方晶系岩塩型構造の臭化ナトリウム (NaBr), 臭化カリウム (KBr), 臭化ルビジウム (RbBr) の3種類の粉末結晶について, 波長が $1.542 \text{ \AA}$ のX線を用いたX線回折測定を行ったところ, 右図のような結果が得られた。図の (a) および (b) は, NaBr, KBr のいずれかの回折パターンである。各回折パターンの最もX線強度が強い回折ピークはいずれも同じ指数 hkl であり, それぞれに回折角度を示している。また 2θ 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。



- (1) (a) は, NaBr, KBr のいずれの結晶の回折パターンであるか答えよ。またその根拠を50字程度で述べよ。
- (2) (a) および (b) で観測される回折ピークのうち, RbBr では回折強度がほぼゼロとなるピークが, 2θ が 70° までの範囲内に3本ある。それらのピークの指数を低角度側から全て答えよ。
- (3) RbBr の格子定数 a ($\text{\AA}$) を有効数字3桁で求めよ。

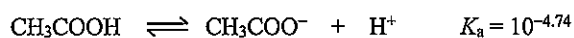
[第3問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが, 紙面の下半分を書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	
------	--

無機化学 その4

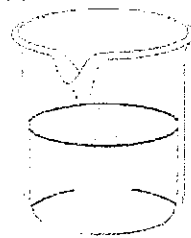
第4問 酢酸を純水で希釈して $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の酢酸溶液を調製した。この溶液の pH を計算により求める。以下の設問に答えよ。なお、酢酸の酸解離反応の平衡反応式と酸解離定数 K_a は以下で与えられる。



- (1) 解答箇所にあるビーカーの図を用いて、この溶液中に、存在する化学種を示せ。
- (2) 酢酸に関する物質収支式を示せ。
- (3) 電荷収支式を示せ。
- (4) この溶液は酸性になることが予想できる。この条件で、酸解離定数の式、物質収支式、電荷収支式を用いて、 $[\text{H}^+]$ のみを未知数とする2次方程式を示せ。
- (5) (4)の2次方程式を解いて、この酢酸溶液の pH を求めよ。有効数字は2桁とする。

[第4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)

(1)

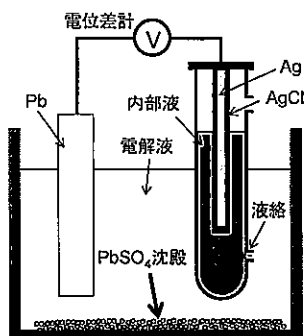


小計	点
----	---

受験番号	
------	--

無機化学 その5

第5問 PbSO_4 の溶解度積を求めるために、右図の構成で電池を組み立てた。ここでは、 PbSO_4 が沈殿している電解液に、Pb 棒と Ag/AgCl 電極を浸している。電解液中の SO_4^{2-} の濃度は 0.100 mol L^{-1} に調整した。Ag/AgCl 電極では、 3.0 mol L^{-1} の KCl を含む内部液に AgCl で被覆した Ag 棒を浸し、その容器に液絡を設けた。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 $T = 298 \text{ K}$ とし、溶存化学種の活量係数は 1.0 とする。計算には下記の標準電極電位を用い、必要に応じて計算の過程も示すこと。有効数字は2桁とする。



$$E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.13 \text{ V (vs. NHE)}, \quad E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = +0.22 \text{ V (vs. NHE)}$$

- (1) Pb 棒の電極における半電池の半反応式とネルンスト式を示せ。
- (2) Ag/AgCl 電極における半電池の半反応式とネルンスト式を示せ。
- (3) 構成した電池の起電力は 0.52 V であった。 PbSO_4 の溶解度積 ($K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}$) を求めよ。
- (4) 図中の液絡の役割を説明せよ。

[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
----	---