

# 令和 8 年度創成科学研究科理工学専攻

## 入学試験問題

### 無機化学

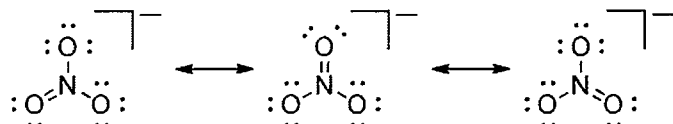
#### (注意事項)

示した解答例は、あくまで一例であり、また一部解答例を省略した部分もあります。

### 解答例

#### 第 1 問 解答

- (1) 電子配置は  $_{15}\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ,  $_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  である。  
P の半充填された p 軌道は安定で第一イオン化エネルギーが大きい。S の基底状態では 3 個の 3p 軌道のうち一つに 2 個の電子があり、この反発が強く、P から S に移行したときの核電荷の増加の寄与を上回るため、第一イオン化エネルギーが減少する。
- (2) オクテット則を満たすルイス構造で共鳴構造を示すと以下のようになり、N と O の結合距離は等しくなる。



- (3) NN 二重結合と三重結合の結合エンタルピーは単結合のそれぞれ 2 倍、3 倍より大きいので、結合次数あたりのエネルギーは多重結合を形成した方が安定となる。逆に PP 二重結合と三重結合の結合エンタルピーは単結合のそれぞれ 2 倍、3 倍より小さいので、単結合の方が安定である。

#### 第 2 問 解答

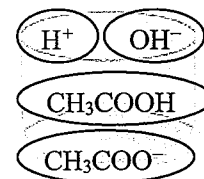
- (1)  $_{26}\text{Fe}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$   
 $_{28}\text{Ni}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$
- (2)  $t_{2g}^3 e_g^2$ ,  $0\Delta_o$
- (3)  $t_{2g}^6 e_g^2$ ,  $(-6/5)\Delta_o$
- (4)  $e^2 t_2^3$ ,  $0\Delta_T$
- (5)  $e^4 t_2^4$ ,  $(-4/5)\Delta_T$
- (6)  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$
- (7) 正スピネルの場合、 $\text{Ni}^{2+}$  は四面体位置を占めるため安定化エネルギーは  $(-4/5)\Delta_T$ 、逆スピネルの場合、 $\text{Ni}^{2+}$  は八面体位置を占めるため安定化エネルギーは  $(-6/5)\Delta_o$  である。正四面体配位では配位子場が弱く一般的に  $\Delta_o > \Delta_T$  であるため、 $|(-6/5)\Delta_o| > |(-4/5)\Delta_T|$  となる。  
その結果、全体の配位子場安定化エネルギーが大きくなる逆スピネルをとる。

#### 第 3 問 解答

- (1) KBr  
イオン半径の大きなイオンで構成される KBr のほうがより低角度側に回折ピークが観測されるから。(46 文字)
- (2) 111, 311, 331
- (3)  $a = 6.88 \text{ \AA}$

#### 第4問 解答

- (1) (右図)
- (2)  $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  (以降は  $C$  とする)
- (3)  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$
- (4)  $[\text{H}^+]^2 + K_a [\text{H}^+] - C K_a = 0$
- (5)  $\text{pH} = 3.38$



#### 第5問 解答

- (1)  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$  ,  $E_- = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Pb}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} \dots \textcircled{1}$
- (2)  $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$  ,  $E_+ = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \dots \textcircled{2}$
- (3) 溶解度積と活量の関係は,  $K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4} = a_{\text{Pb}^{2+}} \times a_{\text{SO}_4^{2-}}$  であるから,
 
$$\left( E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \right) - \left( E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}} \right) = 0.52$$

$$\therefore K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4} \doteq 2.0 \times 10^{-8}$$
- (4) 液絡には, 内部液と電解液を電氣的に接触させ, かつ, 内部液と電解液との直接的な混合を抑制して, 内部液中の  $a_{\text{Cl}^-}$  を一定に保つ役割がある。

# 令和 8 年度創成科学研究科理工学専攻入学試験問題

## 無 機 化 学

---

### 出題意図

#### 第 1 問

電子配置，第一イオン化エネルギー，共鳴構造，結合次数，および結合エンタルピーについての基礎的な理解力を問うた。

#### 第 2 問

遷移金属元素の電子配置およびそれに関連する無機化合物の安定性を決定する配位子場安定化エネルギーについての理解を問うた。

#### 第 3 問

X線結晶構造解析の基礎的な知識を問うた。

#### 第 4 問

酸塩基平衡に関して，収支式と平衡定数を用いる分析化学計算の素養を問うた。

#### 第 5 問

溶液内平衡反応とネルンストの式に関する基礎的な知識を問うた。