

令和4年度創成科学研究科理工学専攻修士課程入学試験問題

無機化学

(一般入試)

(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。
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) パウリの排他原理とは何か説明せよ。
- (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、5族の第5周期のニオブと第6周期のタンタルの原子半径は共に147 pmと変わらない。このように周期が増えても原子半径が大きくなるのはなぜか、その理由を説明せよ。

第2問 以下の設問に答えよ。

- (1) ICl_2^+ イオンのルイス構造をかけ。
- (2) 原子価殻電子対反発モデルから予測される ICl_2^+ イオンの形をかけ。孤立電子対がある場合は、それを示せ。
- (3) ICl_2^+ イオンの予測される Cl-I-Cl 結合角 (θ) を、下記の a) から h) の中から一つ選び、その理由を説明せよ。
a) $\theta < 90^\circ$, b) $\theta = 90^\circ$, c) $90^\circ < \theta < 109.5^\circ$, d) $\theta = 109.5^\circ$, e) $109.5^\circ < \theta < 120^\circ$,
f) $\theta = 120^\circ$, g) $120^\circ < \theta < 180^\circ$, h) $\theta = 180^\circ$

[第1問と第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 正八面体型錯イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を空气中で HCl と H_2SO_4 の混合溶液と反応させると、緑色の錯塩 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ が得られた。一方、正八面体型錯イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ を NH_3 水溶液中で $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ と反応させると $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]^+$ が生成し、続けて HCl 水溶液中でその生成物を処理すると、脱炭酸して紫色の錯塩 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ が得られた。以下の設問に答えよ。ただし、 Co の原子番号は27番である。

- (1) 正八面体型錯イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が反磁性を示す場合、その3d軌道を占有する電子の配置を $t_{2g}^x e_g^y$ (x と y は0または自然数)の形で示せ。また、反磁性とはどのような磁性か、簡潔に説明せよ。
- (2) 同じ化学組成を持つにもかかわらず得られた錯塩の色に違いが現れたのはなぜか。2つの錯塩中の $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 錯イオンの構造上の違いを示し、説明せよ。
- (3) (2)の結果を参考にして、それぞれ緑色、紫色を示した錯塩中の $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ 錯イオンの有する最も次数の大きい回転軸の名称を示し、その回転軸の位置(複数ある場合は1箇所が良い)を錯イオンの構造中にわかりやすく図示せよ。ただし、 NH_3 配位子は球対称性を有するものと考えよ。

[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3

第4問 立方晶系に属する硫化リチウム (Li_2S) は、 S^{2-} が面心立方格子を組み、その空隙の一部を Li^+ が占有している。 Li^+ 、 S^{2-} のイオン半径はそれぞれ、 0.590 \AA 、 1.886 \AA である。以下の設問に答えよ。

- (1) 面心立方格子に存在する2種類の多面体空隙の名称を答えよ。また、各空隙はそれぞれ何個のイオンに囲まれているか答えよ。
- (2) Li_2S では、 Li^+ は (1) で挙げた2種類の空隙のうちどちらを占有しているか答えよ。また、その理由も述べよ。
- (3) 波長 1.54 \AA の X 線を用いて、 Li_2S 粉末の X 線回折測定を行ったところ、次の回折角をもつピークを観測した。

$$2\theta = 44.8^\circ \quad 2\theta = 53.1^\circ \quad 2\theta = 71.9^\circ$$

これら3本の回折ピークの指数をそれぞれ求めよ。

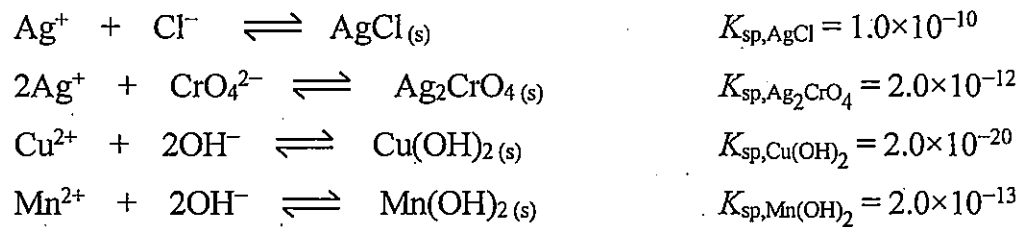
[第4問の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	
------	--

無機化学 その4

第5問 無機塩の沈殿生成平衡に関する以下の設問に答えよ。水溶液中でのそれぞれの塩の沈殿生成反応、溶解度積は以下で与えられる。これら以外の反応は考慮しなくて良い。また、溶液の添加に際して体積変化は無視できるものとする。



- (1) 塩化銀、クロム酸銀のモル溶解度を計算により求めよ。
- (2) 0.010 mol L^{-1} NaCl 溶液中での塩化銀のモル溶解度を計算により求めよ。
- (3) 水酸化物沈殿の生成による Cu^{2+} と Mn^{2+} との分離を考える。酸性溶液中での Cu^{2+} と Mn^{2+} の初期濃度はともに 0.020 mol L^{-1} とする。酸の中和により溶液の pH を上げると金属イオンの水酸化物沈殿が生成する。先に沈殿するのは Cu^{2+} と Mn^{2+} のどちらか、計算により示せ。
- (4) 先に沈殿する金属イオンの残存濃度を初期濃度の 0.1% 以下にしたい。これを満たす pH 条件を計算により求めよ。
- (5) 一方の金属イオンの 99.9% 以上を沈殿させて Cu^{2+} と Mn^{2+} を沈殿分離できる pH 条件を示せ。

[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
----	---

受験番号	
------	--

無機化学 その5

第6問 0.010 mol L⁻¹のFe²⁺を含む水溶液 10.00 mL に、0.010 mol L⁻¹のCe⁴⁺を含む水溶液を滴下する酸化還元滴定について考える。以下の設問に答えよ。ただし、気体定数 $R=8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、温度 $T=298 \text{ K}$ 、溶存化学種の活量係数は1.0とする。必要に応じて下記の標準電極電位を使用し、解答には計算の過程も示すこと。

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} = +1.61 \text{ V (vs. NHE)} \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0.77 \text{ V (vs. NHE)}$$

- (1) この滴定における平衡反応の反応式を示せ。
- (2) 上記の鉄およびセリウムのそれぞれの反応について半電池反応式とネルンストの式を示せ。
- (3) 上記(1)の反応の平衡定数を有効数字2桁で計算せよ。
- (4) Ce⁴⁺を含む水溶液の滴下量が 5.00 mL (1/2 当量点) のときの電位を計算せよ。
- (5) この滴定の当量点における電位を計算せよ。
- (6) Ce⁴⁺を含む水溶液の滴下量が 20.00 mL のときの電位を計算せよ。
- (7) この滴定における滴下量と電位の関係の概略を図示せよ。

[第6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
----	---