

# 平成30年度先端技術科学教育部博士前期課程入学試験問題

## 専門科目（無機化学）

（一般入試）

（物質生命システム工学専攻 化学機能創生コース）

### （注意事項）

1. 問題用紙および解答用紙は、係員の指示があるまで開かないこと。
2. 問題用紙、解答用紙は、この表紙を除いて問題用紙 5 枚（解答用紙を含む）である。
3. 解答は、解答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。
4. 解答開始後、解答用紙の所定欄に受験番号をはっきりと記入すること。
5. 配付した用紙はすべて回収する。

受験番号	第	番
------	---	---

## 無機化学 その1

第1問 以下の設問に答えよ。

- (1) フントの規則を説明せよ。
- (2) ランタノイド収縮を説明せよ。
- (3) メタン ( $\text{CH}_4$ ) 分子の  $\text{H-C-H}$  結合角は約  $109.5^\circ$  であるのに対し、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 分子の  $\text{H-N-H}$  結合角は約  $106.7^\circ$  と小さく、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 分子の  $\text{H-O-H}$  結合角は約  $104.5^\circ$  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。

---

[ 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	第	番
------	---	---

## 無機化学      その2

第2問 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

硫化亜鉛 ZnS は、2種類の結晶構造をとることが知られている。ひとつは六方晶系の a 型構造であり、もうひとつは立方晶系の (b) 閃亜鉛鉱型構造 である。閃亜鉛鉱型は、陰イオンが立方最密充填の配置をとり、その四面体空隙の半分を陽イオンが占有している構造である。この構造の ZnS 粉末について、CuK $\alpha$ 線 (波長: 1.542 Å) を用いた X 線回折測定を行ったところ、最も低角側に観測された回折ピークの位置が  $2\theta = 28.56^\circ$  であった。また、この構造の両イオンを同一元素でおきかえたものを c 型構造という。ZnS はいずれの構造をとっても、光学バンドギャップが 3.5 eV 以上であることが知られている。

- (1) a および c に当てはまる物質名を答えよ。
- (2) 下線部 (b) の構造において、陽イオンと陰イオンのイオン半径および格子定数をそれぞれ  $r_+$ ,  $r_-$  および  $a$  としたときの関係式を求めよ。ただし、陽イオンは隣り合った陰イオンと接しているものとする。解答に  $\sqrt{\quad}$  を用いてもよい。
- (3) X 線回折測定の結果から、下線部 (b) の構造をもつ ZnS の格子定数  $a$  を有効数字 3 桁で求めよ。
- (4) ZnS の結晶は何色を呈しているか答えよ。また、その根拠を「可視光線」、「波長」および「吸収」の 3 つの語句を用いて具体的に述べよ。

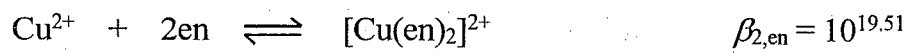
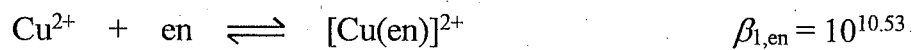
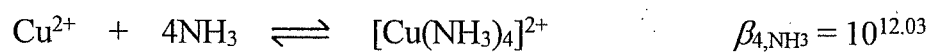
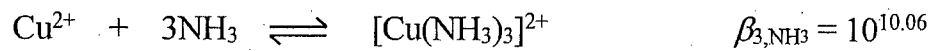
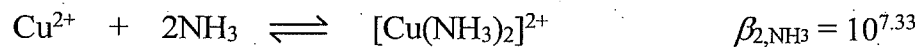
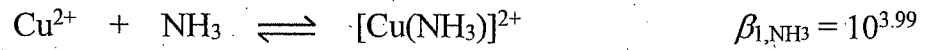
[ 第2問の解答箇所 ]      (裏面を使ってもよいが、紙面の下半分に書くこと)

小計	点
----	---

受験番号	第 番
------	-----

### 無機化学 その3

第3問 二座配位子であるエチレンジアミン(en)の構造式を右に示す。また、水中でのCu<sup>2+</sup>錯体の全生成反応、全生成定数は以下で与えられる。以下の設問に答えよ。



- (1) 銅アンミン錯体について、逐次生成定数  $K_{1,\text{NH}_3}$ ,  $K_{2,\text{NH}_3}$  を計算により求めよ。
- (2)  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  の構造をその立体構造が分かるように描け。
- (3) エチレンジアミン錯体で見られるキレート効果を、全生成定数の値を一組比較することにより示せ。
- (4) キレート効果が発現する理由を述べよ。

[ 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	第	番
------	---	---

## 無機化学 その4

第4問 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。有効数字は3桁とすること。

吸光光度法により鉄の定量を行った。50 mL のメスフラスコを4本準備し、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  の  $\text{Fe}^{2+}$  溶液をそれぞれのメスフラスコに精確に 0 mL, 1 mL, 2 mL, 4 mL 採取し、発色試薬等を所定量添加した後に精製水で 50 mL 定容とした。これとは別に、実試料水 40.0 mL を 50 mL のメスフラスコに採取し、同じく発色試薬等を所定量添加した後に 50 mL 定容とした。任意の波長でそれぞれの溶液の吸光度を測定したところ、以下の結果が得られた。

No.	1	2	3	4	実試料水
$\text{Fe}^{2+}$ 溶液採取量/mL	0.00	1.00	2.00	4.00	—
吸光度	0.000	0.200	0.400	0.800	0.160

- (1) No. 1~No. 4 のメスフラスコそれぞれについて、鉄の濃度  $C_{\text{Fe}}$  を求めよ。
- (2) 解答欄の方眼に、鉄濃度に対する検量線を描け。
- (3) 吸光光度法の基礎となる Lambert-Beer の法則を説明せよ。
- (4) 実試料水中の鉄濃度を計算により求めよ。

[ 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)

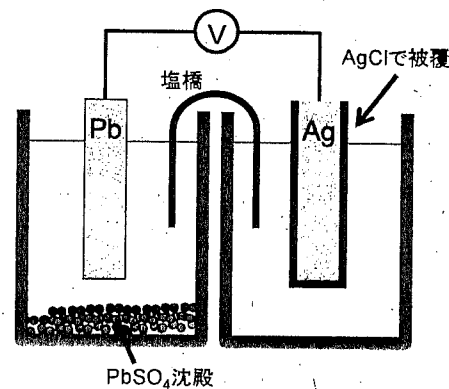
(2)


小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

## 無機化学 その5

第5問 硫酸鉛が沈殿した水溶液に鉛棒を浸して図のような電池を構成した。左側の電解液の  $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度は  $0.100 \text{ mol L}^{-1}$  であり、右側の半電池では、 $\text{AgCl}$  で被覆された銀棒が  $1.00 \text{ mol L}^{-1}$  の  $\text{KCl}$  水溶液に接触している。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  $T=298 \text{ K}$ 、および下記の標準電極電位が与えられている。溶存化学種の活量係数を 1.0 とし、以下の設問に答えよ。必要に応じて計算の過程を示し、有効数字は2桁とすること。



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

- (1) 図における右側および左側の半電池の半反応式とそれぞれのネルンスト式を示せ。
- (2) 構成した電池の起電力は  $0.55 \text{ V}$  であった。硫酸鉛の溶解度積  $K_{\text{sp}, \text{PbSO}_4}$  を求めよ。
- (3) 標準電極電位  $E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\circ}$  を求めよ。

[ 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
----	---