



大学院試験問題(無機化学)

[2025年7月19日実施]



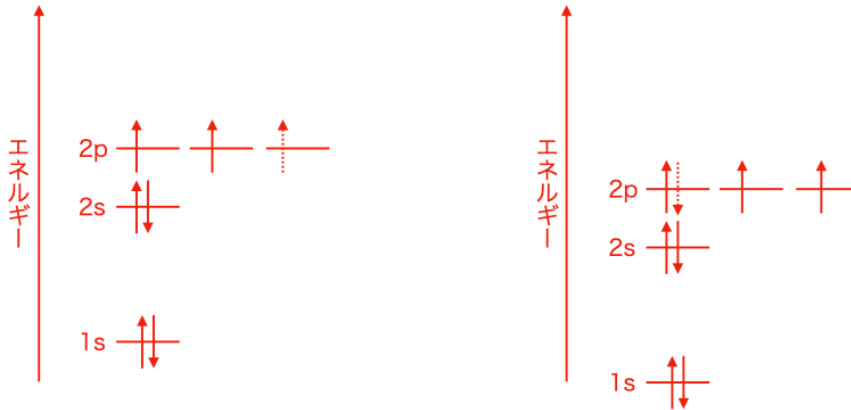
問1 以下の問に答えよ。

(a) 炭素原子と窒素原子の第一電子親和力は窒素原子の方が小さい。炭素原子と窒素原子の基底状態における電子配置をエネルギー準位図で示し、軌道と電子配置を含めた原子の構造の観点から理由を述べよ。

エネルギー準位図

(炭素原子)

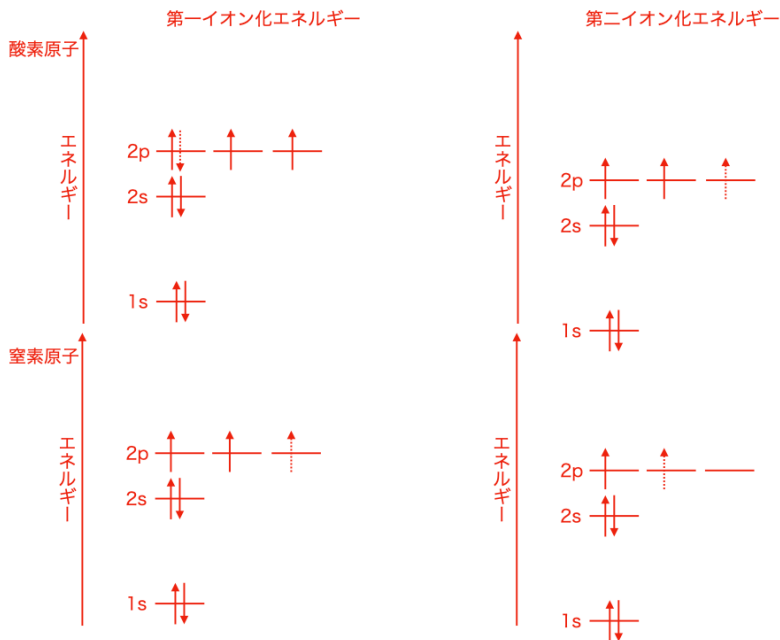
(窒素原子)



(理由)

2p 軌道の一つが空いている炭素原子よりも、2p 軌道が半閉殻の状態の窒素原子に電子を加える方が、電子間反発が大きく、エネルギー的に不利なため

(b) 酸素原子と窒素原子の第一イオン化エネルギーは窒素原子の方が大きく、第二イオン化エネルギーは酸素原子の方が大きい。エネルギー準位図を用いて、軌道と電子配置を含めた原子の構造の観点から理由を述べよ。



酸素原子は電子を1つ取り除くと、2p 軌道が半閉殻となり、安定な状態になるのに対して、窒素原子は半閉殻の状態の2p 軌道から電子を取り除くため不安定な状態になる。そのため、第一イオン化エネルギーは窒素原子の方が大きい。

一方、2つ目の電子を取り除く場合、酸素原子は半閉殻状態の2p 軌道から電子を取り除くため、不安定な状態になり、窒素原子は2p 軌道から電子が取り除かれて電子間反発が減る。そのため、第二イオン化エネルギーは酸素原子の方が大きい。

(c)  $^{235}_{92}\text{U}$ は放射性壊変により、 $^{227}_{90}\text{Th}$ になる。どのような核反応が起こるのか説明せよ。

質量数は235から227に変化することから、 $\alpha$ 崩壊が2回、原子番号が92から90に変化することから $\beta$ 崩壊が2回起こる。

問2 以下の問に答えよ。

(a) 原子価結合法に基づいた  $\text{CO}_2$  分子および  $\text{CO}_3^{2-}$  分子の形は、基底状態においてそれぞれ直線形構造、平面三角構造であると推定できる。各原子の軌道状態および各原子間の結合に関して、原子価結合法に基づき説明せよ。

( $\text{CO}_2$  分子)

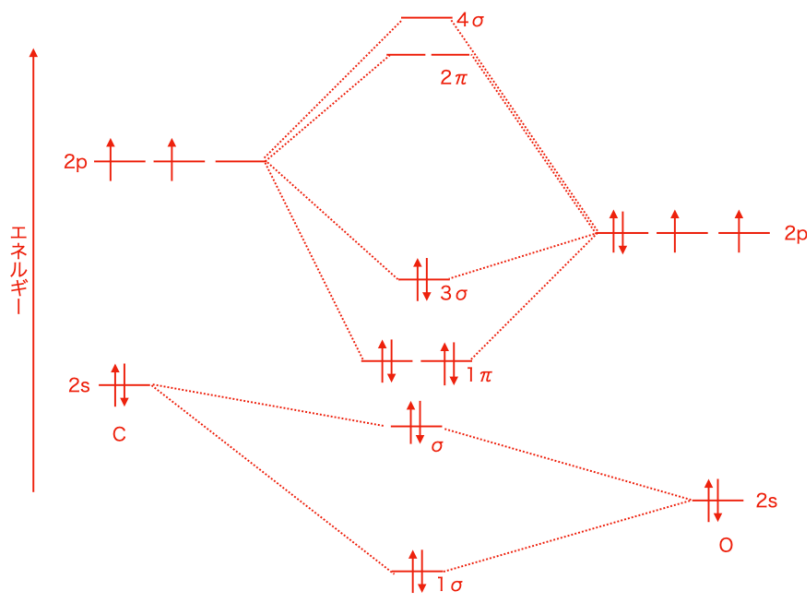
炭素原子は  $sp$  混成軌道、酸素原子は  $sp^2$  混成軌道を取る。炭素と酸素間の結合は、それぞれ  $\sigma$  結合 (合計 2 本) と  $\pi$  結合 (合計 2 本) からなる。

( $\text{CO}_3^{2-}$  分子)

炭素原子、酸素原子ともに  $sp^2$  混成軌道を取る。炭素と酸素間の結合は、それぞれ  $\sigma$  結合 (合計 3 本) と共鳴によって分散した  $\pi$  結合からなる。

(b) 炭素と酸素の  $2s$  軌道および  $2p$  軌道からなる一酸化炭素の分子軌道における電子配置は  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$  である。 $\text{CO}$  のエネルギー準位図を示し、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}^+$ 、 $\text{CO}^-$  の結合次数を求めよ。また、三つの化合物のうち常磁性の分子を化学式で全て示せ。結合次数の求め方、および常磁性である理由も説明すること。

(エネルギー準位図および説明)



$\text{CO}^-$  は、 $\sigma_4^*$  に電子を 1 個付加し、 $\text{CO}^+$  は  $\sigma_3$  から電子を 1 個取り除く。

結合次数は、

$$\{ (\text{結合性分子軌道中の電子数}) - (\text{反結合性分子軌道中の電子数}) \} / 2$$

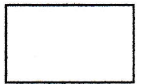
常磁性：分子内に 1 つ以上の不対電子がある

	結合次数	常磁性の分子
$\text{CO}$	3	$\text{CO}^-$ 、 $\text{CO}^+$
$\text{CO}^+$	2.5	
$\text{CO}^-$	2.5	

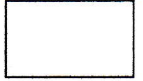
(c)  $\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$  は  $\text{NaCl}$  型構造のイオン結晶である。格子エネルギーの大小を理由とともに答えよ。

(理由)

$\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$  は結晶構造と陰イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) は同じである。陽イオンの  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の電荷も同じなので、ボルン・ランでの式  $U_0 = -\frac{AN_A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$  より、イオン半径の違い (イオン間距離) が格子エネルギーの大小を決める。イオン半径が小さい程、格子エネルギーは大きい。イオン半径の大小は  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  であるので、格子エネルギーの大小は  $\text{CaO} < \text{MgO}$



問3 図を参照して以下の問いに答えよ。



(a)  $\text{SnCl}_2$ の融点は、およそ何度か。

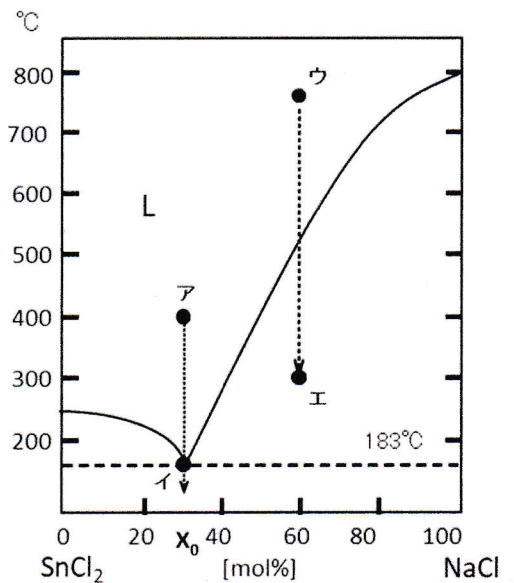
$\text{SnCl}_2$  250 °C,

(b) 図の組成 $x_0$ で183°Cの点イを何というか。

共晶点

(c) 組成 $x_0$ は、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ をそれぞれ何mol%含むか。

$\text{SnCl}_2$  70 mol%,  $\text{NaCl}$  30 mol%



(d) 組成 $x_0$ の試料を加熱し点アの状態にした後、平衡状態を維持して降温したとき、183°Cおよび、183°C以下での様な現象が起こるか説明せよ。

183°C:  $\text{SnCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  が 晶出し始める。

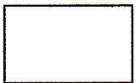
183°C以下:  $\text{SnCl}_2$  と  $\text{NaCl}$  が 密に 互いに 溶けた 共晶混合物 と なる。

(e) 点ウの状態(約750°C)から平衡状態を維持して降温したとき、点エ(300°C)の温度において存在するすべての相と、それらの組成(NaCl含有mol%)と、その量比を答えよ。

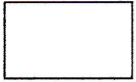
点エ:  $\text{NaCl}$  固相 と 液相(L)

組成:  $\text{NaCl}$  100 mol% と  $\text{NaCl}$  40 mol%

量比: 1 mol : 2 mol

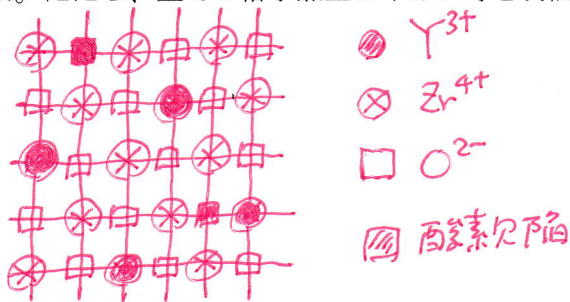


問4 以下の問に答えよ。



ジルコニア ( $ZrO_2$ ) 結晶内にYイオンを8-10mol%導入(ドーピング)した、イットリア安定化ジルコニア ( $Y_2O_3-ZrO_2$ ) について以下の問に答えよ。

(a) Yイオンを導入することによりジルコニア結晶内でおこる欠陥の生成について、2次元結晶モデルを用いて解説せよ。ただし、全ての格子点上のイオン等を明記すること。



$Zr^{4+}$  サイトに  $Y^{3+}$  が 2コドープされると  
 電荷的中性を保ため  $O^{2-}$  が 1コ抜け  
 酸素欠陥が生成した。

(b) ジルコニア ( $ZrO_2$ ) に Y イオンを導入した後は、Y イオンの導入前と、どのような結晶構造、電気的性質の変化が起こると考えられるか。また、それらを確認するためには、それぞれどのような分析を行い、どのような物性値の解析を行えば良いか。

1) 結晶構造の変化とその分析法

格子サイズ (または 結晶系) の変化, X線回折分析

2) 電気的性質の変化とその測定法

イオン導電性 ( $O^{2-}$  付) の発現, 交流インピーダンス法,

(c) イットリア安定化ジルコニアの焼結体 (ディスク) を合成したい。どのような方法が考えられるか一つ示せ。なお、その方法で用いることができる出発原料も具体的に示せ。

$Y_2O_3$  粉末と  $ZrO_2$  粉末と 良く混合し, 高温 ( $1400 \sim 1600^\circ C$ ) で焼結  
 した。

(d) イットリア安定化ジルコニアの用途を一つ挙げよ。また、それはこの材料のどのような性質を用いたものか。

酸素センサー (燃焼制御用)

酸素伝導体 ( $O^{2-}$ ) 導電性



問5 以下の問に答えよ。



(a) X線の回折条件を表すブラッグの式を記し、各変数を簡単に説明せよ。

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

$\lambda$  : X線の波長、  $\theta$  : 回折角度、  $d_{hkl}$  : 結晶中の格子面 (hkl 面) の面間隔

(b) 立方晶をとる結晶の格子定数の条件を示せ。

$$a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

(c) 立方晶をとる結晶の面間隔  $d$  をミラー指数と格子定数  $a$  を用いて表せ。ただし、三斜晶をとる結晶の面間隔は右の式で表される。

三斜 : 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$$

立方晶の格子定数の条件、  
 $a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  を

三斜晶の式に代入して、

$S_{12}=S_{23}=S_{13}=0, S_{11}=S_{22}=S_{33}=a^4, V=a^3$   
 となる。よって、以下の通りとなる。

三斜晶の式において  $V = abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$

$$S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha,$$

$$S_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta,$$

$$S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma,$$

$$S_{12} = abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$$

$$S_{23} = a^2bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$$

$$S_{13} = ab^2c(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta).$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{a^4 \cdot (h^2 + k^2 + l^2)}{a^6} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

(d) 岩塩構造をとる KCl の粉末 X 線回折パターンにおいて、(200)面からの回折ピークが角度  $2\theta = 28.37^\circ$  に観察される。このとき、(222)面からの回折ピークはどの角度に現れるか、角度  $2\theta$  (°) を答えよ。ただし、X 線回折測定で用いた X 線 Cu  $K_\alpha$  線の波長は  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$  である。

$$d_{200} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1.542}{2 \sin\left(\frac{28.37}{2}\right)} = 3.146 \text{ \AA}$$

より、KCl の格子定数  $a$  は、以下となる。

$$a = d_{100} = 2d_{200} = 2 \times 3.146 = 6.292 \text{ \AA}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{2^2 + 2^2 + 2^2}{6.292^2} = 3 \frac{2^2}{6.292^2}$$

$$d_{222} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{6.292}{2} = \frac{3.146}{\sqrt{3}} \text{ \AA} = 1.816 \text{ \AA}$$

$$2\theta = 2 \times \sin^{-1}\left(\frac{1.542}{2 \cdot 1.816}\right) = 50.24^\circ$$

(e) KCl の密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) を求めよ。ただし、原子量は、K を 39.10、Cl を 35.45 とする。

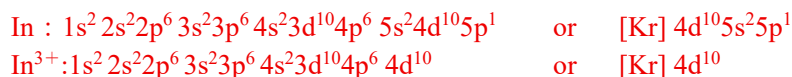
$$\frac{\frac{39.10 + 35.45}{6.022 \times 10^{23}} \times 4}{(6.292 \times 10^{-8})^3} = 1.988 \text{ gcm}^{-3}$$



問6 以下の問に答えよ。



- (a) Inの原子番号は49である。In原子の電子配置を答えよ。また、Inが強い酸化条件下で酸化されてイオン化したとき、そのInイオンを表す化学式と電子配置を答えよ。



- (b) Inの酸化物は、蛍光灯で用いられる水銀から放出される紫外線を電子の遷移により吸収する。その紫外線のおよそのエネルギー(eV)を整数で答えよ。また、電子遷移に関して、どのイオンのどの軌道(バンド)から、どのイオンのどの軌道(バンド)へ遷移するか答えよ。

$$\text{水銀の輝線の波長} : \lambda = 254 \text{ nm} \quad E = hc/\lambda = 1240/\lambda = 4.88 \text{ eV} \quad \text{約 } 5 \text{ eV}$$

電子遷移 : O 2p<sup>6</sup> 軌道 から In 5s<sup>0</sup> 軌道 への遷移

- (c) In 酸化物結晶中では、各イオンの軌道はエネルギーバンドを形成する。水銀から放出される紫外線の吸収において、電子遷移前後に電子が存在するエネルギーバンドをそれぞれ一般的に何というか答えよ。

遷移前 : 価電子帯                      遷移後 : 伝導帯

- (d) In 酸化物の単結晶に不純物を添加すると可視光領域に吸収が現れた。波長 500 nm における吸収係数  $\alpha$  を測定したところ  $2.00 \times 10^2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ であった。波長 500 nm の光におけるこの結晶の光透過率 T を求めると何パーセントになるか答えよ。ただし、その結晶の厚みは 0.20 mm であり、結晶表面での反射は無視できるものとする。

$$\alpha = 2.00 \times 10^2 \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad T = I/I_0 = \exp(-\alpha x) = \exp(-2.00 \times 10^2 \times 0.02) = 0.018 \quad 1.8\%$$

- (e) ある物質の透過スペクトルを測定すると、光のエネルギーが 1.50eV の位置に基礎吸収端が観測された。この物質の色は何色に見えるか、理由とともに答えよ。

$E = hc/\lambda = 1240/\lambda = 1.5 \text{ eV}$  より基礎吸収端の波長は  $\lambda = 827 \text{ nm}$  であり、基礎吸収端は赤外線領域にある。この波長よりエネルギーの高い短波長側の光はこの物質の基礎吸収によって吸収されるため、可視光はすべて吸収される。したがって、この物質は黒色にみえる。