

科目名 無機化学 志望専攻(コース) 工学専攻(応用化学)

問題番号 1 受験番号 氏名

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)

(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。

(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。

問2 以下の問に答えよ。

(a) 原子価結合法に基づいた CO_2 分子および 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、平面三角形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。

(CO_2 分子)

(CO_3^{2-} 分子)

(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。 CO のエネルギー準位図を示し、 CO 、 CO^+ 、 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)

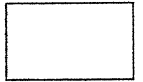
	結合次数	常磁性の分子
CO		
CO^+		
CO^-		

(c) CaO と MgO は 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)



問3 図を参照して以下の問いに答えよ。



(a) SnCl_2 の融点は、およそ何度か。

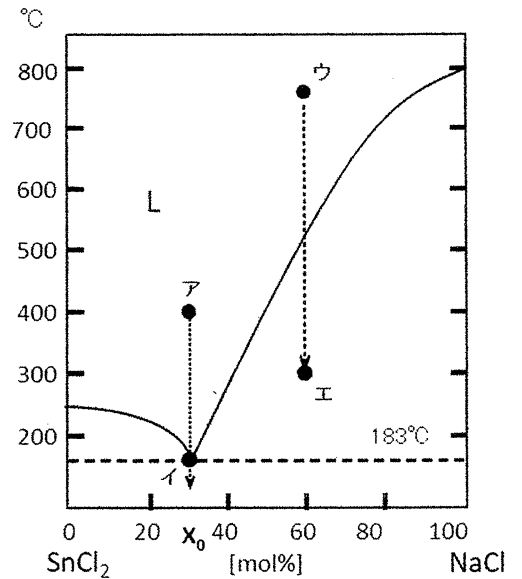
SnCl_2 _____ °C,

(b) 図の組成 x_0 で183°Cの点イを何というか。

(c) 組成 x_0 は、 SnCl_2 、 NaCl をそれぞれ何mol%含むか。

SnCl_2 _____ mol%,

NaCl _____ 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以下でどのような現象が起こるか説明せよ。

(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。

科目名 無機化学 志望専攻(コース) 工学専攻(応用化学)

問題番号 4 受験番号 氏名

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。

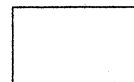
(b) ジルコニア (ZrO_2) にYイオンを導入した後は、Yイオンの導入前と、どのような結晶構造、電気的性質の変化が起こると考えられるか。また、それらを確認するためには、それぞれどのような分析を行い、どのような物性値の解析を行えば良いか。

1) 結晶構造の変化とその分析法

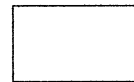
2) 電気的性質の変化とその測定法

(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。

(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。



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。

(b) 立方晶をとる結晶の格子定数の条件を示せ。

(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。

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

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

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

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

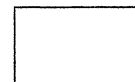
$$S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma,$$

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

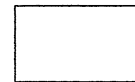
$$S_{23} = a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha),$$

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

(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 $2\theta (^\circ)$ を答えよ。ただし、X 線回折測定で用いた X 線 Cu K_α 線の波長は $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ である。(e) KCl の密度 (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。



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。
- (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。
- (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 α 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。
- (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 1.50 eV 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。