

2022 年度
大学院入学試験問題
化 学 2
無 機 化 学

解答時間 40 分

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 日本語の問題文は 2-6 ページ、英語の問題文は 10-14 ページにある。
4. すべての問題に解答すること。
5. 解答用紙は 3 枚渡される。問 (I, II および III) ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。
必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
6. 解答用紙左上の枠にその用紙で解答する問題番号 (I, II または III) を記入すること。
7. 解答用紙上方の指定された箇所に受験番号を記入すること。
8. 日本語または英語で解答すること。
9. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
10. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
11. 解答用紙および問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。

Instructions in English are on the back cover.

草稿用白紙
BLANK PAGE

化学 2 (無機化学)

問 I, II, III のすべてに答えよ。

- I. 金属錯体に関する以下の問いに答えよ。必要に応じて図を描いて解答してよい。また、必要であれば、以下の値を用いよ。

原子番号 : Cr, 24; Fe, 26; Co, 27

1. 次の A, B, C の錯体の化学式を記せ。また、各錯体の中心金属イオンの d 電子数を答えよ。

A. ヘキサシアニド鉄 (II) 酸イオン

B. テトラアクアコバルト (II) 硫酸塩

C. ジアンミンテトラキス (チオシアナト-N) クロム (III) 酸イオン

2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ において、 NH_3 が Co^{3+} に配位結合する機構を酸・塩基相互作用の観点から簡潔に説明せよ。
3. 正八面体型立体配置をもつ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ において、配位子の結合による Co^{3+} の d 軌道 (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) のエネルギー分裂の機構を簡潔に説明せよ。
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ と K_3CoF_6 はどちらも正八面体型立体配置をもつが、 K_3CoF_6 にのみ常磁性が見られる。この違いが生じる理由を、配位子場理論の観点から簡潔に説明せよ。

あとのページに続く。

草稿用白紙
BLANK PAGE

II. 図 2.1 に示す塩化ナトリウム (NaCl) 型構造をもつイオン結晶に関する以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \pi = 3.14$$

$$\text{電気素量} : e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{真空の誘電率} : \epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$$

$$\text{アボガドロ定数} : N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{単位変換} : \text{J} = \text{C}^2 \text{ F}^{-1}$$

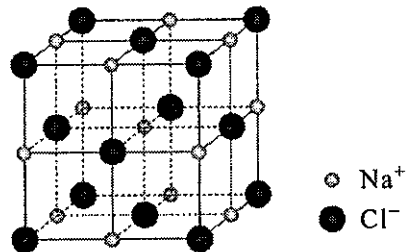


図 2.1

酸化マグネシウム (MgO) は NaCl 型構造をもつイオン結晶であり、単位格子の一辺の長さは 4.21 \AA である。

- Mg^{2+} と O^{2-} の最外殻電子 (主量子数: N) に対する有効核電荷をスレーター則に基づいて計算せよ。

ある電子の主量子数を n としたとき、主量子数が $n \geq N+1$, $n = N$, $n = N-1$, $n \leq N-2$ の電子に対する遮蔽定数はそれぞれ 0, 0.35, 0.85, 1 とする。
- 「同じ希ガス電子配置を取るイオンでは イオン半径の比は有効核電荷の比に反比例する」というポーリングの近似を用いて Mg^{2+} と O^{2-} のイオン半径 (単位: \AA) を小数点以下 2 桁まで計算せよ。各イオンは剛体球と仮定する。

あとのページに続く。

3. イオン結晶を構成するイオン間のクーロンエネルギーを U_C とする。イオン結晶を構成するイオン間の近接反発エネルギーを U_R とする。格子エネルギー U_L は U_C と U_R の和により求めることができる。3次元的な結晶構造をもつMgOについて、第3近接項までのクーロンエネルギーを用いてマードルング定数 M を有効数字2桁で計算せよ。下記の式(1)は距離 d だけ離れた2つの電荷 q_1 , q_2 間のクーロンエネルギーを求めるための計算式である。

$$U_C = -\frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (1)$$

4. 前問で求めたマードルング定数 M の値を用いて、下記のボルン・マイヤー式(2)よりMgOの1 molあたりの格子エネルギー U_L (単位: kJ mol^{-1}) を有効数字2桁で計算せよ。

z_1 , z_2 はそれぞれ陽イオンと陰イオンの価数である。 d_0 は最近接イオン間距離である。 d^* は短距離でのイオン間の反発を表す定数であり、MgOにおける値は $d^* = 3.45 \times 10^{-1} \text{ \AA}$ である。

$$U_L = U_C + U_R = -MN_A \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{d^*}{d_0}\right) \quad (2)$$

5. イオン結晶 KCl, NaCl, MgO を格子エネルギーの高い順に並べよ。また、その様な序列になる理由を、構成するイオンの特徴の観点から簡潔に説明せよ。

あとのページに続く。

III. 無機金属イオンを含む溶液試料を定量分析する方法について以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24$$

1. 一般的な塩化物イオンの滴定法において、クロム酸カリウムを指示薬とした硝酸銀標準溶液が用いられている。赤褐色のクロム酸銀沈殿が現れる時を滴定終点とする。これについて以下の問(i), (ii), (iii)に答えよ。

(i) 次の試料液中の当量点および滴定終点での銀イオン濃度をそれぞれ有効数字 2 桁で計算せよ。初期状態での塩化物イオン濃度は $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 、また指示薬のクロム酸カリウム濃度は $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ である。また塩化銀、クロム酸銀の溶解度積をそれぞれ $3.00 \times 10^{-10} (\text{mol L}^{-1})^2$ 、 $2.50 \times 10^{-12} (\text{mol L}^{-1})^3$ とする。

(ii) 滴定誤差を低減するためには、クロム酸カリウムの濃度調整が重要である。その理由を簡潔に説明せよ。

(iii) 本滴定法は、中性条件にて行う必要がある。その理由を簡潔に説明せよ。

2. 溶媒抽出法は、金属イオンを定量可能な範囲に濃縮分離するために用いられている。特に、多種類の金属イオンを含む試料液を迅速に処理する場合に適した手法として選ばれているが、その理由を原理に基づいて簡潔に説明せよ。

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

Chemistry 2 (Inorganic Chemistry)

Answer all Questions I, II, and III.

I. Answer the following questions on metal complexes. If necessary, you may answer by drawing figures. When it is necessary, the following values can be used.

atomic numbers: Cr, 24; Fe, 26; Co, 27

1. Write the chemical formulas of the following complexes A, B, and C. Also, give the number of d electrons of the central metal ion in each complex.

A. hexacyanidoferrate(II) ion

B. tetraaquacobalt(II) sulfate

C. diamminetetraakis(thiocyanato-*N*)chromate(III) ion

2. Briefly explain the coordination mechanism of NH_3 to Co^{3+} in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ from the viewpoint of acid–base interactions.

3. Briefly explain the energy splitting mechanism of d orbitals (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) in Co^{3+} by the ligand coordinations in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ with the octahedral complex structure.

4. Comparing $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ and K_3CoF_6 , having the same octahedral complex structure, only K_3CoF_6 exhibits paramagnetism. Briefly explain the reason why the latter complex exhibits differently from the viewpoint of the ligand field theory.

Continued on a later page.

草稿用白紙
BLANK PAGE

II. Answer the following questions on the ionic crystals with the sodium chloride (NaCl)-type structure shown in Figure 2.1. When it is necessary, the following values can be used.

$$\sqrt{2} = 1.41, \quad \sqrt{3} = 1.73, \quad \pi = 3.14$$

$$\text{elementary charge: } e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{dielectric constant of vacuum: } \epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$$

$$\text{Avogadro's constant: } N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{unit conversion: } \text{J} = \text{C}^2 \text{ F}^{-1}$$

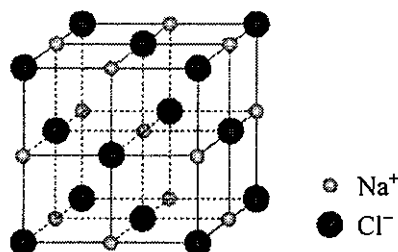


Figure 2.1

Magnesium oxide (MgO) is an ionic crystal with the NaCl-type structure and the length of the unit cell edge of MgO is 4.21 Å.

1. Calculate the effective nuclear charges for the outermost electrons (principal quantum number: N) of Mg^{2+} and O^{2-} based on the Slater's rules.

When the principal quantum number of an electron is n , the shielding constants for the electrons with the principal quantum numbers of $n \geq N + 1$, $n = N$, $n = N - 1$, and $n \leq N - 2$ are 0, 0.35, 0.85, and 1, respectively.

2. Calculate the ionic radii (unit: Å) of Mg^{2+} and O^{2-} with two digits after the decimal point based on Pauling's approximation: "For a given noble gas configuration, the radius ratio of ions is inversely proportional to their effective nuclear charge ratio." Assume that each ion is rigid sphere.

Continued on a later page.

3. The Coulomb energy between the constituent ions in an ionic crystal is U_C . The proximity repulsion energy between the constituent ions in an ionic crystal is U_R . The lattice energy U_L can be calculated by a summation of U_C and U_R . For a three-dimensional crystal of MgO, calculate the Madelung constant M with two significant digits using the Coulomb energy up to the third proximity term. The following Equation (1) is used to calculate the Coulomb energy between two charges q_1 and q_2 separated by distance d .

$$U_C = -\frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (1)$$

4. Calculate the lattice energy U_L of MgO per 1 mol (unit: kJ mol⁻¹) with two significant digits using the following Born–Mayer equation (2) and the value of the Madelung constant M calculated in the previous question.

Note that z_1 and z_2 are the valencies of positive ion and negative ion, respectively. d_0 is the nearest neighbor distance of ions. d^* is the constant to express the ionic repulsion in short distance, and the value is $d^* = 3.45 \times 10^{-1}$ Å in MgO.

$$U_L = U_C + U_R = -MN_A \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{d^*}{d_0}\right) \quad (2)$$

5. Arrange the ionic crystals of KCl, NaCl, and MgO in descending order of lattice energy. Also, briefly explain the reason for the order from the viewpoint of the characters of the constituent ions.

Continued on a later page.

III. Answer the following questions on the quantitative analysis method of liquid sample including inorganic metal ions. When it is necessary, the following values can be used.

$$\sqrt{2} = 1.41, \quad \sqrt{3} = 1.73, \quad \sqrt{5} = 2.24$$

1. In a conventional titration method for chloride ions, a silver nitrate standard solution is utilized with potassium chromate as an indicator. It is regarded as the titration end point when reddish-brown silver chromate precipitation appears. Answer the following Questions (i), (ii), and (iii).

(i) Calculate the silver ion concentrations with two significant digits both at the equivalent point and at the titration end point in the following sample liquid. The initial concentration of chloride ion is $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, and the concentration of potassium chromate of the indicator is $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Here, the solubility products of silver chloride and silver chromate are $3.00 \times 10^{-10} (\text{mol L}^{-1})^2$ and $2.50 \times 10^{-12} (\text{mol L}^{-1})^3$, respectively.

(ii) It is important to regulate the concentration of potassium chromate for reducing the titration error. Briefly explain the reason for this.

(iii) This titration method needs to be performed under the neutral condition. Briefly explain the reason for this.

2. Solvent extraction method is used to concentrate and separate metal ions to the range suitable for quantitative analysis. In particular, this method is employed when a sample liquid including a large variety of metal ions is rapidly processed. Briefly explain the reason based on the principle.

草稿用白紙
BLANK PAGE

草稿用白紙
BLANK PAGE

2022

The Graduate School Entrance Examination

Chemistry 2

Inorganic Chemistry

Answer Time 40 minutes

GENERAL INSTRUCTIONS

1. Do not open the problem booklet until the start of the examination is announced.
2. Notify your proctor if you find any printing or production errors.
3. The problems are described in Japanese on pages 2-6 and in English on pages 10-14.
4. Answer all questions.
5. 3 answer sheets are given. Use one answer sheet for each Question (I, II, and III). You may use the reverse side if necessary.
6. Write the question number (I, II, or III) that you answer on the answer sheet in the upper left box.
7. Fill in your examinee number in the designated place at the top of each answer sheet.
8. Answers must be written in Japanese or English.
9. You may use the blank pages of the problem booklet for drafts without detaching them.
10. Any answer sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.
11. You may not take the booklet or answer sheets with you after the examination.

Examinee Number	No.
-----------------	-----

Write your examinee number in the space provided above.

日本語の注意事項はおもて表紙にある。